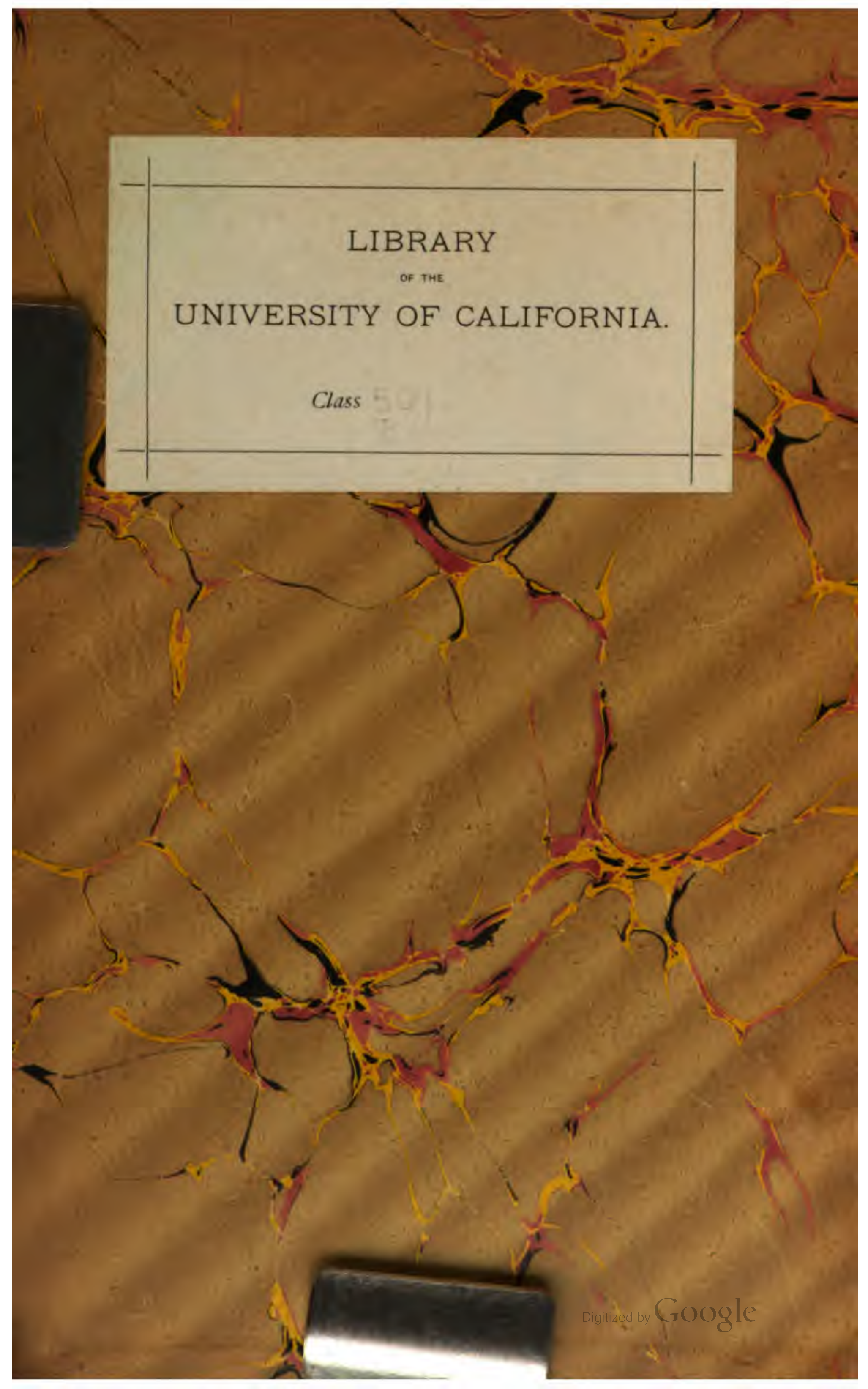

UC-NRLF
$B 75 283
YC 65659
Digitized by Google



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Class
Digitized by Google



STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(1883-1899)

CHIMIE VÉGÉTALE
ET AGRICOLE

PAR

M. BERTHELOT

SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME QUATRIÈME

LA TERRE VÉGÉTALE — LE VIN ET SON BOUQUET

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, Boulevard Saint-Germain

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1899

CHIMIE VÉGÉTALE
ET AGRICOLE

ŒUVRES DE M. BERTHELOT

OUVRAGES GÉNÉRAUX

La Synthèse chimique. 8e édition, 1897. In-8. Chez Félix Alcan.

Essai de Mécanique chimique. 1879. 2 forts volumes in-8. Chez Dunod.

Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie. 3e édition, 1883. 2 volumes in-8. Chez Gauthier-Villars.

Thermochimie : Données et lois numériques. 1897. 2 vol. in-8. Chez Gauthier-Villars.

Traité élémentaire de Chimie organique, en commun avec M. Jungfleisch. 4e édition, 1898-1899. 2 volumes in-8. Chez Dunod.

Traité pratique de calorimétrie chimique. In-18, 1893. Chez Gauthier-Villars et Masson.

Chaleur animale : Principes chimiques de la production de la chaleur chez les êtres vivants. In-18, 1899. Chez Gauthier-Villars et Masson.

Les Origines de l'Alchimie. 1885. In-8. Chez Steinheil.

Collection des anciens Alchimistes grecs, texte et traduction, avec la collaboration de M. Ch.-Em. Ruelle. 1887-1888. 3 volumes in-4. Chez Steinheil.

Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen âge. 1889. In-4. Chez Steinheil.

La Révolution chimique : Lavoisier. 1890. In-8. Chez Félix Alcan.

Histoire des Sciences : La Chimie au moyen âge. 3 volumes in-4, 1893. *Transmission de la science antique. L'Alchimie syriaque. L'Alchimie arabe.* Chez Leroux.

Science et Philosophie. 1886. In-8. Chez Calmann Lévy.

Science et Morale. In-8, 1897. Chez Calmann Lévy.

Renan et Berthelot : Correspondance. In-8, 1898. Chez Calmann Lévy.

LEÇONS PROFESSÉES AU COLLÈGE DE FRANCE

Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique, professées en 1864. In-8. Chez Gauthier-Villars.

Leçons sur la Thermochimie, professées en 1865, publiées dans la *Revue des Cours scientifiques.* Chez Germer-Baillière.

Même sujet, en 1880. *Revue scientifique.* Chez Germer-Baillière.

Leçons sur la Synthèse organique et la Thermochimie, professées en 1881-1882. *Revue scientifique.* Chez Germer-Baillière.

OUVRAGES ÉPUISÉS

Chimie organique fondée sur la Synthèse, 1860. 2 forts volumes in-8. Chez Mallet-Bachelier.

Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société chimique de Paris en 1862. In-8. Chez Hachette.

Leçons sur l'Isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en 1863. In-8. Chez Hachette.

3591-99. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(1883-1899)

CHIMIE VÉGÉTALE
ET AGRICOLE

PAR

M. BERTHELOT

SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME QUATRIÈME

LA TERRE VÉGÉTALE — LE VIN ET SON BOUQUET



PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, Boulevard Saint-Germain

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1899

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME IV

LA TERRE VÉGÉTALE. — LE VIN ET SON BOUQUET.

Introduction 1

LIVRE I

La terre végétale.

Pages.

Chapitre I. — Sur le dosage des matières minérales contenues dans la terre végétale, et sur leur rôle en agriculture. — Méthodes de dosage.. 3

Chapitre II. — Sur l'état de la potasse dans les plantes, le terreau et la terre végétale, et sur son dosage........................ ... 31

Chapitre III. — Sur le dosage de la chaux dans la terre, le terreau et les plantes.................. 63

Chapitre IV. — Sur les états du soufre dans les plantes, la terre et le terreau, et sur son dosage............... 70

Chapitre V. — Sur les états du phosphore dans la terre, le terreau et les plantes, et sur son dosage................................. 83

Chapitre VI. — Remarques sur le dosage du soufre et du phosphore par diverses méthodes, notamment par incinération...... 90

Chapitre VII. — Sur la présence et le dosage du chlore dans les plantes. 98

Chapitre VIII. — Sur les matières organiques constitutives du sol végétal... . 103

Chapitre IX. — Recherches sur les substances humiques 120

Chapitre X. — Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale........ 179

Chapitre XI. — Sur le pouvoir absorbant de la terre et de l'acide humique. — Fixation des sels ammoniacaux et des phosphates.. 183

Chapitre XII. — Principes azotés de la terre végétale... 191

Chapitre XIII. — Sur la formation de l'ammoniaque et de composés azotés volatils, aux dépens de la terre et des plantes............ 215

Chapitre XIV. — Sur l'odeur propre de la terre.................. 227

Chapitre XV. — Formation et dosage de l'ammoniaque aux dépens des amides et des sels ammoniacaux. — Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie................. 230

Chapitre XVI. — Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau, les alcalis et les acides étendus................ 260
Chapitre XVII. — Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec........ 276
Chapitre XVIII. — Sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau, et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère... 287
Chapitre XIX. — Recherches thermochimiques sur les phosphates. 299

LIVRE II

Recherches sur les vins et sur leur bouquet.

Introduction...................... 319

Chapitre I. — Bouquet des vins. — Éthers....................... 322
Chapitre II. — Gaz dissous dans le vin. — Oxydation............ 386
Chapitre III. — Sur les changements lents que le vin éprouve pendant sa conservation........... 411
Chapitre IV. — Sur le dosage de l'acide tartrique, de la potasse et de la crème de tartre contenus dans les liqueurs vineuses...... 423



CHIMIE VÉGÉTALE ET AGRICOLE

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON

1883-1899

INTRODUCTION

Le tome IV du présent ouvrage est consacré principalement à des études sur la terre végétale et sur le vin. Dans le livre I, je traiterai de la terre végétale ; j'exposerai d'abord les méthodes d'analyse applicables soit au dosage des éléments minéraux, potasse, chaux, soufre, phosphore, chlore, silice, etc. ; soit au dosage du carbone, de l'azote et des matières organiques qui la constituent. J'insisterai surtout sur les matières humiques et sur leur pouvoir absorbant et, en sens inverse, sur l'ammoniaque et les composés volatils émis par la terre ; j'exposerai à cette occasion des recherches sur la nature véritable des composés qui émettent cette ammoniaque et sur les erreurs que l'on commettrait en en assimilant la tension à celle d'une simple dissolution aqueuse d'ammoniaque libre. — Les recherches contenues dans ce livre, à l'exception de deux chapitres, ont été exécutées en collaboration avec M. André.

Le livre II renfermera diverses recherches que j'ai faites seul relativement à l'action de l'oxygène sur les vins, au bouquet de ces derniers et à la formation des éthers qui s'y dé-

veloppent, pendant leur conservation. On y trouvera, à cet égard, des analyses exécutées sur des produits remontant à plus d'un siècle, et même sur un vin antique, de l'époque gallo-romaine. J'y joindrai une étude spéciale sur l'acide tartrique du vin et de la vigne, et sur son dosage.

LIVRE I

LA TERRE VÉGÉTALE

CHAPITRE PREMIER

SUR LE DOSAGE DES MATIÈRES MINÉRALES CONTENUES DANS LA TERRE VÉGÉTALE ET SUR LEUR ROLE EN AGRICULTURE. — MÉTHODE D'ANALYSE (1)

On sait que l'une des lois fondamentales de l'Agriculture scientifique exige la restitution au sol des matières minérales enlevées chaque année par les végétaux, ces matières étant indispensables à leur développement et à leur entretien. De là la nécessité d'une analyse exacte des terres végétales, des récoltes, ainsi que des engrais et amendements. Mais cette analyse offre, dans certains cas, spécialement en ce qui touche le dosage complet des alcalis, des difficultés auxquelles les opérateurs ont souvent cherché à se soustraire, en remplaçant l'analyse exacte et complète par des dosages réputés approximatifs, ou tout au moins crus *à priori* suffisants pour faire connaître les matières réellement assimilables : ce qui entraîne souvent dans cet ordre de dosage des erreurs réelles et considérables.

C'est sur ces points que nous appelons l'attention en montrant, par des expériences numériques précises, comment

(1) 1883-1892.

on peut doser avec exactitude le phosphore, le soufre, le carbone, sous leurs diverses formes, ainsi que la potasse, dans les terres, terreaux et plantes; enfin comment les analyses opérées par voie humide et avec le concours prolongé des acides, même énergiques et bouillants, et parfois l'incinération elle-même, ne fournissent que des résultats incomplets et des dosages souvent fort éloignés de la réalité. Sous ce rapport, nous croyons avoir ajouté quelques résultats dignes d'attention à ces études, qui ont fait, depuis bien des années, l'objet des recherches de tant et de si célèbres expérimentateurs. Nous les avons poursuivis et développés, en les étendant aux principaux éléments minéraux qui entrent dans la constitution de la terre végétale, tels que la silice, l'alumine, la potasse, la soude, la chaux, le fer, le phosphore, le soufre, l'acide carbonique; auxquels il convient de joindre le carbone organique et l'azote, dans ses différents états de combinaison. Quoique nous ayons opéré sur une terre spéciale, l'ensemble de cette recherche constitue une méthode complète d'analyse de la terre végétale.

Cette méthode n'est pas la même que celle que nous avons suivie pour l'analyse des végétaux eux-mêmes et exposée dans le tome III du présent ouvrage, quoiqu'elle s'en rapproche sur plusieurs points.

C'est pourquoi il nous a paru indispensable d'exposer en détail la marche générale de nos analyses de la terre végétale, et ses résultats relatifs aux alcalis et oxydes, tant au point de vue des procédés d'analyse que des actions physiologiques, exercées sur la terre par les végétaux.

Donnons d'abord, comme point de départ de notre exposition, la composition de l'échantillon de terre envisagé comme type et sur lequel ont porté nos principales recherches.

100 grammes de cette terre, séchée préalablement à 110°, ont fourni :

Carbone organique	1,91
Hydrogène organique	0,17
Oxygène organique	1,19
Azote total	0,167
Eau combinée, éliminable au rouge	2,10
Acide carbonique des carbonates	0,561
Acide silicique (par différence)	85,1
Phosphore total, calculé comme acide phosphorique, P^2O^5	0,292
Soufre total, calculé comme acide sulfurique, SO^3	0,117
Potasse, K^2O	0,886
Soude, Na^2O	0,211
Magnésie, MgO	0,087
Chaux, CaO	1,165
Alumine, Al^2O^3	3,95
Oxyde de fer, calculé Fe^2O^3	2,15

(calculé FeO : 1,94).

Ce tableau contient tous les éléments contenus en proportion notable et dont le dosage est indispensable pour la connaissance exacte de la composition de la terre végétale. Pour certaines terres, il conviendrait d'y ajouter le dosage des chlorures.

Les données que ce tableau renferme doivent être combinées avec l'analyse mécanique, telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui, analyse dans laquelle on dose séparément :

1° Les gros fragments de roches calcaires, silicates, etc. ; et les débris divers, minéraux et organiques, récoltés par triage manuel ;

2° Le gravier, isolé par lavages et tamisage grossier ;

3° Les matériaux fins, entre lesquels on a même essayé d'opérer des séparations par certains procédés, qui laissent pourtant à désirer, au point de vue de la précision des classifications.

C'est à ces derniers matériaux fins, pris en bloc, que

s'appliquent spécialement les méthodes que nous allons présenter.

Il convient de rappeler que ces méthodes se rapportent à un sujet souvent traité, depuis un siècle, par les opérateurs les plus habiles, tels que Berzélius, Liebig, Boussingault, Schlœsing, Müntz, etc. Nous nous bornerons à exposer notre pratique personnelle, résultat d'une longue expérience, qui ne sera sans doute pas sans profit pour ceux qui nous suivront à leur tour.

Disons d'abord que nous déterminons séparément les matières organiques et les matières minérales.

PREMIÈRE PARTIE

Eau, acide carbonique et matières organiques de la terre.

I. — *Dosage de l'eau.*

L'eau contenue dans une terre varie, suivant son état actuel et son exposition, le temps écoulé depuis les dernières pluies ou arrosages, la température, la ventilation, l'état hygrométrique de l'atmosphère, la constitution plus ou moins argileuse de la terre, son degré d'ameublissement, etc.

Le dosage de cette eau comprend trois données, savoir :

1° Eau éliminable par dessiccation spontanée à froid ;

2° Eau éliminable par dessiccation à 110°.

3° Eau éliminable à la température rouge.

1° *Eau éliminable spontanément à froid.* — Cette quantité offre souvent beaucoup d'intérêt en agriculture. On peut la déterminer directement sur un échantillon, pesé au moment même où on l'extrait du sol, puis desséché

d'abord à l'air libre, enfin, au besoin, dans un exsiccateur.

La *dessiccation à l'air libre* exige que l'on pulvérise de nouveau et à plusieurs reprises les matériaux : ce qui se fait à l'aide d'une spatule, comprise dans les pesées. La dessiccation s'effectue sur un échantillon de 100 ou de 10 grammes, suivant les circonstances. Dans le premier cas, les pesées sont faites au demi-décigramme, à l'aide d'un trébuchet. Dans le second cas, on pèse au dixième de milligramme. La dessiccation à l'air libre dure plusieurs jours.

La perte d'eau correspondante fournit une première donnée analytique. Elle n'est pas absolument fixe ; car elle dépend, dans une certaine mesure, de la température ambiante et de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Toutefois les variations dues à ces causes ne sont pas très étendues. Aussi la dessiccation à l'air libre finit-elle par amener la terre à un poids sensiblement constant, état dans lequel elle ne renferme plus que quelques centièmes d'eau éliminable à 110°.

Emploi d'un exsiccateur. — On peut préciser davantage cet état en plaçant la terre, séchée d'abord à l'air libre, dans un exsiccateur clos, au-dessus de l'acide sulfurique concentré ; ou bien dans un appareil traversé par un courant d'air lent, exactement séché. Dans ce cas, les pesées doivent être exécutées sur une terre disposée (sans tassement) dans un tube ou autre vase, susceptible d'être fermé pendant la pesée, afin d'éviter une réabsorption de vapeur d'eau aux dépens de l'air ambiant.

Mais la dernière dessiccation, dont le terme est souvent fort long à atteindre, n'offre pas le même intérêt pratique que l'opération faite à l'air libre.

2° *Eau éliminable à* 110°. — Cette seconde proportion d'eau se détermine sur un poids de 5 à 10 grammes ; l'échan-

tillon pouvant être le même que celui qui a servi à la détermination précédente.

Observons qu'il est nécessaire de dessécher en même temps un poids dix fois plus considérable de terre, que l'on met en réserve dans un flacon fermé à l'émeri, en vue des autres dosages; tous ces dosages ayant pour point de départ la terre desséchée à 110°.

La perte d'eau croît d'ailleurs avec la température; elle serait plus forte vers 130° à 140°, température employée par quelques opérateurs, et plus forte encore vers 180° et au delà. Mais plus on élève la température, plus on s'expose à décomposer les matières organiques et à leur faire perdre en même temps de l'eau de constitution, ou même de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, voire de l'acide acétique et divers autres principes volatils. A 110°, les phénomènes de décomposition proprement dits des matières organiques sont encore peu marqués et la terre conserve la même constitution générale qu'elle possédait à la température ordinaire, c'est-à-dire dans les conditions où elle prête son concours à la végétation. C'est pourquoi cette température ne nous paraît pas devoir être dépassée.

3° *Eau éliminable au rouge.* — La terre ainsi séchée à 110° renferme encore une dose d'eau combinée plus ou moins considérable et qui s'élève d'ordinaire à quelques centièmes: nous parlons ici de l'eau unie à l'alumine, à la silice et aux sels; mais non de l'eau constitutionnelle des principes organiques. Or la détermination exacte de cette eau liée à l'alumine et à la silice offre de grandes difficultés. En effet, si l'on calcine la terre vers le rouge, au contact de l'air, la perte de poids qu'elle éprouve comprend à la fois :

L'eau simplement unie aux silicates zéolithiques, à l'alumine, aux composés organiques;

L'eau produite par la destruction et la combustion de ces derniers;

L'acide carbonique, résultant de la décomposition partielle des carbonates de chaux et de magnésie;

Enfin le carbone brûlé et l'azote éliminé pendant la calcination.

La mesure de la perte de poids brute d'une terre chauffée au rouge au contact de l'air n'est donc pas un procédé correct pour doser l'eau, ni même les matières volatiles.

On obtient un résultat mieux défini, en brûlant avec précaution dans un tube à analyse organique un poids connu de terre chauffée (au rouge), soit par un courant d'oxygène libre, soit par le chromate de plomb ; c'est-à-dire en opérant comme pour une combustion de matière organique par ces agents.

On recueille l'eau produite par la combustion, au moyen d'un tube en U à ponce sulfurique ; l'acide carbonique étant absorbé à la suite, au moyen d'un appareil à boules, contenant de la potasse liquide, puis d'un tube à potasse solide.

Le poids de terre (préalablement séchée à 110°) sur lequel on opère doit être choisi de façon à fournir des poids convenables d'eau et d'acide carbonique. Il convient d'en prendre 5 grammes, dans la plupart des cas.

La combustion peut ainsi se faire avec l'oxygène seul ; la terre étant contenue dans une nacelle et les produits étant dirigés sur une longue colonne d'oxyde de cuivre. On pèse le résidu demeuré dans la nacelle et l'on y dose, s'il y a lieu, l'acide carbonique demeuré sous forme de carbonate (*voir* plus loin).

Si la terre brûlait mal et restait mélangée de matière charbonneuse, il faudrait, dès le début, l'associer avec du

chromate de plomb et effectuer sa combustion comme à l'ordinaire. Mais, dans ce cas, on ne peut plus peser le résidu, comme dans le premier.

Quoi qu'il en soit, l'eau ainsi produite est recueillie et pesée. Elle comprend à la fois l'*eau combinée dans la terre* et l'*eau engendrée par la combustion de l'hydrogène* de la matière organique.

La distinction de ces deux origines de l'eau n'est pas possible à faire directement. Mais on peut l'effectuer par un calcul, applicable à la terre végétale dans des limites de probabilité suffisante, à l'aide de l'artifice suivant.

On admet que l'azote organique de la terre végétale (dosé séparément, soit en volume, soit par la chaux sodée, soit par le procédé Kjeldahl) dérive de principes protéiques analogues aux albuminoïdes : ce qui revient à admettre que ces principes renfermeraient un sixième environ (16,3 centièmes) de leur poids d'azote (1). Il est dès lors permis de calculer avec une approximation suffisante le poids de ces principes. Cela fait, on calcule encore le poids du carbone contenu dans les principes protéiques, en admettant que ces derniers renferment (à 110°) environ 53 centièmes de carbone ; et on évalue le poids de l'hydrogène, en admettant qu'ils en contiennent 7,2 centièmes.

On retranche ensuite du poids du carbone organique total de la terre (*voir* plus loin comment on dose ce carbone organique total), le poids du carbone protéique. Ce qui reste peut être regardé comme correspondant à des hydrates de carbone de l'ordre des ligneux, dérivés tant des hexoses que des

(1) La terre analysée est supposée ne contenir que des traces d'azotates, comme il arrive en général; ou bien en avoir été privée par lavage, ce qui n'en change pas sensiblement la richesse en azote organique. Elle ne doit pas non plus avoir été mélangée récemment avec des engrais minéraux.

pentoses, c'est-à-dire renfermant 44,4 centièmes de carbone et 6,2 centièmes d'hydrogène : l'hydrogène représentant ici sensiblement le septième du poids du carbone. En ajoutant le poids de l'hydrogène, contenu dans ces principes ligneux, au poids de l'hydrogène contenu dans les principes protéiques, et en multipliant la somme par 9, on obtient approximativement le poids de l'eau qui a dû être formée de toutes pièces par la combustion des principes organiques de la terre. Je dis approximativement, à cause de l'existence de certains principes où le rapport de l'oxygène et de l'hydrogène n'est pas exactement le même. Mais l'écart qui en résulte sur l'oxygène peut être négligé en général.

On retranche donc le poids de cette eau calculée du poids total de l'eau, obtenue plus haut par l'analyse et combustion directe : la différence représente le poids de l'eau combinée aux silicates et aux divers autres principes, tant minéraux qu'organiques : nous disons, pour spécifier, l'eau éliminable à une température comprise entre 110° et la température rouge.

On voit comment cette eau peut être dosée.

II. — *Dosage de l'acide carbonique.*

Le carbone contenu dans la terre s'y trouve sous deux formes : à l'état de carbonate et à l'état de carbone organique. Nous ne parlons pas de l'acide carbonique gazeux, dont le poids relatif est minime et qui a été éliminé pendant la dessiccation.

Commençons par le dosage de l'*acide carbonique des carbonates.*

Ce dosage s'effectue aisément par des procédés connus. On prend un poids déterminé de terre, 10 grammes par

exemple : on l'introduit dans un petit ballon, en le délayant dans cinq ou six fois son poids d'eau. Le ballon est muni de deux tubulures. L'une d'elles communique avec un tube à ponce sulfurique, destiné à dessécher les gaz ; lequel tube est suivi d'un appareil à cylindre ou à boules, contenant de la potasse liquide, puis d'un tube à potasse solide : ces appareils ont été pesés à l'avance.

L'autre tubulure du ballon est droite et terminée à sa partie supérieure par un robinet, surmonté lui-même d'une grosse boule, bouchée à l'émeri.

Quand la terre et l'eau ont été introduites dans le ballon, on y verse peu à peu, par la grosse boule et son robinet, de l'acide chlorhydrique étendu de 5 parties d'eau, en observant les précautions connues. L'acide carbonique des carbonates se dégage : il est desséché par l'acide sulfurique et absorbé entièrement par la potasse, pourvu qu'on en règle convenablement le dégagement.

Après la première action, opérée à froid, on chauffe très légèrement le ballon ; tandis qu'on le fait traverser, au moyen d'un aspirateur, par un courant lent d'air ordinaire, purgé de toute trace d'acide carbonique, et barbotant dans le liquide. L'acide carbonique, qui était demeuré dissous tout d'abord, se dégage et il est entraîné dans le courant d'air, puis desséché et absorbé finalement par la potasse, 2 litres ou 3 litres d'air suffisent pour tout éliminer.

Cela fait, on pèse les appareils à potasse, tant liquide que solide : leur accroissement de poids donne le poids de l'acide carbonique des carbonates de la terre.

III. — *Dosage du carbone organique.*

Pour doser le carbone organique de la terre végétale, on opère la combustion de cette terre dans un courant d'oxygène, les gaz étant dirigés à mesure sur une colonne d'oxyde de cuivre ; ce qui permet de peser le résidu. On peut aussi brûler le produit à l'aide du chromate de plomb *pur* (1).

On emploie de 2 à 10 grammes de terre, selon sa richesse en matière organique ; ce qui assure une combustion plus complète.

Lorsqu'on opère au moyen du chromate de plomb, on obtient ainsi l'acide carbonique total, provenant à la fois du carbone et des carbonates. Mais on ne peut pas alors évaluer le résidu fixe et non combustible.

On y réussit mieux en opérant avec l'oxygène. Dans ce cas, la terre est placée dans une nacelle, sans être mélangée avec l'oxyde de cuivre. L'acide carbonique produit est recueilli, ainsi que l'eau. Nous avons parlé tout à l'heure de cette dernière.

Quant à l'acide carbonique obtenu par cette voie, il ne renferme pas, en général, la totalité du carbone de la terre, surtout si celle-ci était riche en carbonates ; une portion de ces sels demeurant indécomposée dans la nacelle. Il est donc nécessaire de déterminer cette portion : ce que l'on fait en reversant le contenu de la nacelle dans un petit ballon, et en y dosant l'acide carbonique des carbonates, par le procédé indiqué ci-dessus.

(1) Ce réactif renferme fréquemment des sels étrangers, entraînés lors de sa préparation au moyen de l'acétate ou de l'azotate de plomb, et qui fournissent ensuite, au moment de la calcination, soit de l'acide carbonique et de l'eau, soit de l'acide hypoazotique, ce qui fausse les analyses. Les chromates de plomb du commerce, même fondus, sont très souvent dans ce cas : ils doivent être essayés avant l'emploi.

Observons que ce dosage final ne fournit pas le poids des carbonates réels de la terre primitive, attendu que ces carbonates ont été en partie décomposés pendant la combustion : de telle sorte que l'acide carbonique recueilli pendant celle-ci représente à la fois le carbone organique et une partie du carbone des carbonates initiaux.

Mais les données obtenues dans les dosages précédents permettent de résoudre complètement le problème.

En effet, nous aurons le *carbone total* de la terre, répondant aux carbonates ou autres composés minéraux et organiques, en ajoutant au carbone recueilli pendant la combustion, dans la potasse, sous forme d'acide carbonique, le carbone de l'acide carbonique que l'on obtient ensuite, en décomposant par la voie humide les carbonates restés dans la nacelle.

Cela fait, nous retrancherons de ce carbone total le carbone contenu dans les carbonates primitifs, lequel est connu d'après le premier dosage d'acide carbonique, effectué par voie humide et sans aucune combustion : la différence représente le *carbone organique*.

Ce dernier enfin est susceptible d'être distingué en carbone des principes susceptibles de devenir solubles dans l'eau sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, et carbone des principes qui demeurent insolubles, ainsi que nous le dirons ailleurs. Mais cette distinction étant délicate et souvent difficile à définir, nous n'y insisterons pas davantage pour le moment (*voir* t. I, p. 83).

IV. — *Dosage de l'azote.*

L'azote peut exister dans la terre sous trois formes : azote ammoniacal, azote des azotates, azote organique.

1° *Azote ammoniacal.* — Le premier n'existe qu'à dose infinitésimale, sauf dans certains terreaux. Nous avons exposé

dans le premier volume les méthodes par lesquelles on réussit à doser l'émission de l'ammoniaque par la terre (t. I, p. 160). Nous n'y ajouterons rien en ce moment; si ce n'est que le dosage de l'ammoniaque libre, ou formant des sels proprement dits, est négligeable en général, et sauf le cas de problèmes spéciaux.

2° *Azote des azotates.* — L'azote des azotates doit être dosé séparément. Nous avons développé ce dosage avec les modifications particulières que nous mettons en œuvre (t. II, p. 76), et nous avons établi que l'élimination des azotates par voie de lessivage ne change pas sensiblement le titre d'une terre donnée en azote, la proportion des azotates dans les terres ordinaires étant extrêmement faible (t. I, p. 185).

3° *Azote organique.* — L'azote organique est le plus important. On le dose très exactement par la chaux sodée, sous forme d'ammoniaque, en observant cette précaution nouvelle, que nous avons introduite : opérer la décomposition à une température ménagée, *dans un courant lent d'hydrogène humide*, de façon à éviter toute action oxydante et tout séjour prolongé des gaz au sein d'un tube rouge ; ce qui exposerait à décomposer une partie de l'ammoniaque. L'action de l'humidité concourt d'ailleurs à compléter la destruction des cyanures et autres composés amidés.

Le dosage de l'azote en volume par le procédé Dumas est plus long, plus pénible, et sujet à donner des légers excédents : d'une part, à cause de la difficulté d'expulser l'air entièrement des appareils, et, de l'autre, à cause du caractère incomplet des combustions effectuées sans le concours continu de l'oxygène libre ; les traces d'oxyde de carbone et de gaz hydrogénés, qui se forment presque toujours en opérant ainsi, venant accroître le volume de l'azote. Le procédé Kjeldahl, fort usité aujourd'hui à cause de son caractère expéditif, ne présente

pas tout à fait les mêmes garanties que les méthodes précédentes, plus pénibles, mais plus exactes. En opérant convenablement, on obtient de bons résultats et une concordance très grande entre les chiffres du dosage en volume et ceux du dosage par la chaux sodée (t. I, p. 181, 188 et 189).

V. — *Dosage de l'hydrogène organique.*

Le dosage de l'hydrogène total se fait sans difficulté ; car il suffit de brûler la terre dans un courant d'oxygène, ou par le chromate de plomb *pur*, et de peser l'eau produite.

Cette eau elle-même tire sa source de deux origines : l'eau préexistante et l'hydrogène organique.

Il n'existe aucune méthode pour les distinguer d'une façon immédiate. Mais on peut les évaluer par voie indirecte. En effet, nous avons dit plus haut comment on réussit à calculer l'hydrogène organique, d'une façon très approximative, d'après le poids des principes protéiques et celui des principes ligneux.

Rappelons, en effet, que l'on évalue le poids des principes protéiques, d'après le poids de l'azote, lequel y est contenu dans la proportion moyenne de 16,3 centièmes ; puis on admet que 100 parties de ces principes contiennent 7,2 d'hydrogène. Dès lors, le poids de l'hydrogène correspondant aux principes protéiques se déduira de celui de l'azote, par le rapport

$$\frac{7,2}{16,3}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{9}\right).$$

D'autre part, le poids du carbone des principes ligneux, étant multiplié par $\frac{5}{36}$, fournit l'hydrogène correspondant. C'est la somme des deux poids d'hydrogène ainsi évalués que

nous appellerons *hydrogène organique*. L'observation montre qu'il est, en général, un peu supérieur à la dose qui serait nécessaire pour former de l'eau avec la totalité de l'oxygène contenu dans les composés organiques.

VI. — *Dosage de l'oxygène organique.*

Ce dosage ne s'effectue pas directement. On l'évalue par le calcul, en faisant la somme de l'oxygène des principes protéiques ; soit, pour un poids p de ces principes,

$$\frac{p \times 33,5}{100};$$

et de l'oxygène des principes ligneux ; soit, pour un poids p' de ces principes,

$$\frac{p' \times 49,4}{100}.$$

On obtient ainsi un résultat approximatif, résultat fort utile à connaître, si l'on veut se rendre compte des phénomènes d'oxydation exercés sur la terre pendant le cours de la culture.

DEUXIÈME PARTIE

Matières minérales de la terre.

Ces matières se composent de deux groupes distincts : les éléments acides ou électronégatifs, et les métaux, éléments électropositifs, ou plutôt leurs oxydes, constitutifs des composés salins proprement dits. Leur dosage rentre dans les méthodes générales de l'analyse minérale. Toutefois il exige une marche spéciale, en raison de la présence des matières organiques et des silicates. Résumons-la brièvement, sans

entrer cependant dans les détails bien connus de l'analyse minérale ordinaire.

A. — Éléments acides et analogues.

Ces éléments sont, indépendamment de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote :

L'acide carbonique ;

Le phosphore et ses composés, tant minéraux qu'organiques, spécialement l'acide phosphorique des phosphates ;

Le soufre et ses composés, tant minéraux qu'organiques, spécialement l'acide sulfurique des sulfates ;

Le chlore, spécialement dans les chlorures minéraux ;

Enfin l'acide silicique.

Les autres éléments qui peuvent exister dans certaines terres n'y entrent, en général, qu'en proportion très minime.

I. — *Acide carbonique.*

Le dosage de l'acide carbonique ayant été présenté plus haut, on n'y reviendra pas.

II. — *Phosphore.*

Le phosphore est un élément essentiel de la fertilité du sol, parce qu'il joue un rôle capital dans la constitution des vegétaux, dans celle des céréales en particulier : de là le grand intérêt que présente son dosage pour la physiologie et l'agriculture. En présentant les analyses des plantes et de la terre, on désigne la plupart du temps le phosphore sous le nom d'acide phosphorique ; mais cette désignation est insuf-

fisante, car le phosphore se trouve en réalité contenu dans les plantes et dans la terre sous trois formes distinctes (*voir* t. III, p. 27), savoir :

1° Acide phosphorique réel, dans les phosphates.

2° Acide phosphorique conjugué, c'est-à-dire engagé dans des combinaisons éthérées, que les alcalis dédoublent lentement ; ou que les agents oxydants détruisent, en régénérant aisément de l'acide phosphorique.

3° Composés organiques ou minéraux phosphorés, qui ne se dédoublent pas par les dissolutions alcalines, en régénérant de l'acide phosphorique, et que les agents d'oxydation, employés par voie humide, ne ramènent à cet état que par une réaction extrêmement prolongée et dont la limite est incertaine. Dès lors l'emploi des agents oxydants, pour évaluer le phosphore de la terre et des végétaux, ne constitue qu'une méthode peu sûre. Ajoutons qu'il est ainsi même du dosage après incinération, celle-ci faisant généralement perdre une dose plus ou moins forte de phosphore, dans les conditions ordinaires, ou bien le laissant engagé dans des composés minéraux insolubles dans les acides.

On en jugera par les chiffres suivants, obtenus dans l'analyse de la terre précédente. Ils sont rapportés à 1 kilogramme de la terre précédente (p. 5), le phosphore étant calculé comme P^2O^5 :

	gr.
Acide phosphorique total, obtenu par notre méthode, au moyen du carbonate de soude et de l'oxygène	2,92
Par l'acide chlorhydrique étendu à froid	1,09
» bouillant concentré	1,83
» concentré, après incinération	1,89
Après incinération, suivie de traitements par Am F et HF, etc	2,2195

Nous montrerons plus loin combien sont imparfaits les résultats que fournit l'oxydation par l'acide azotique. On

n'obtient ainsi que rarement des nombres exacts, les résultats obtenus répondant le plus souvent à une oxydation incomplète, même après un grand nombre d'heures d'ébullition.

I. *Phosphore total.* — Pour doser le phosphore total dans une terre ou dans un végétal, on doit recourir à une méthode plus exacte et plus rigoureuse, qui consiste à oxyder la terre ou la plante par un courant d'air, vers le rouge, en faisant passer les vapeurs sur une longue colonne d'un carbonate alcalin, également chauffé, et à terminer la combustion par l'oxygène pur : de façon à ramener tout le phosphore, même celui des matières volatilisées, à l'état d'acide phosphorique.

Cette méthode d'oxydation au rouge pourrait être appliquée encore, d'une façon plus expéditive, quoique un peu moins sûre, comme nous l'avons vérifié, en mélangeant les matières avec du nitrate de potasse en excès et en projetant le mélange avec précaution, dans un creuset de platine porté au rouge.

Le principe de cette méthode est, à notre avis, le seul qui puisse conduire à des résultats certains, soit avec la terre végétale, soit avec les plantes. Elle sera exposée plus loin en détail dans le présent volume.

II. L'*acide phosphorique des phosphates préexistants* dans la terre peut être dosé séparément, en traitant la terre à froid par un acide étendu, non susceptible d'exercer une action oxydante ou décomposante sur les éthers ; puis en précipitant l'acide phosphorique dans la liqueur, par les moyens ordinaires.

Seulement, dans ce cas, il est nécessaire de calciner le précipité et de le reprendre ensuite, pour y doser l'acide phosphorique réel ; attendu que le premier précipité renferme souvent des matières organiques étrangères, et même de la

silice. Dans la terre précédente, l'acide phosphorique préexistant formait 1gr,09 sur 2,92 d'acide phosphorique total.

III. Le dosage de l'*acide phosphorique conjugué ou éthéré*, contenu dans la terre végétale, est plus délicat. Il s'effectue en faisant bouillir pendant quelque temps la terre, soit avec un acide *non oxydant*, soit avec une solution de potasse concentrée. Cela fait, on dose l'acide phosphorique dans les liqueurs, avec les mêmes précautions que pour le cas précédent. On obtient ainsi la somme de l'acide préexistant et de l'acide conjugué. En en retranchant le poids du premier, déterminé séparément, on obtient le second. Dans la terre précédente, il montait à 0,74 sur 2,92 total.

IV. Cette somme étant retranchée à son tour du phosphore total, on obtient le poids du *phosphore engagé dans des combinaisons organiques ou minérales spéciales*, poids souvent notable d'après nos analyses. Dans la terre précédente, il formait 1gr,03 sur 2,92 total; soit plus du tiers.

III. — *Soufre.*

Le dosage du soufre est fort important, en raison du rôle essentiel de cet élément dans les végétaux. Il donne lieu à des remarques semblables à celle dont le phosphore vient d'être l'objet. En effet, le soufre se trouve dans le sol et dans les plantes sous trois formes distinctes (*voir* t. III, p. 7) :

1° Composés minéraux, lesquels consistent surtout en acide sulfurique, c'est-à-dire *sulfates*, et spécialement sulfate de chaux. Les sulfures et l'hydrogène sulfuré n'existent que dans certains terrains marécageux, ou bien accidentellement.

2° *Acide sulfurique conjugué*, engagé dans des combinaisons éthérées ou analogues, telles qu'on les a signalées dans l'urine, dans la moutarde, etc.

3° *Composés sulfurés organiques*, d'une constitution différente et plus difficiles à dédoubler.

I. *Soufre total.* — Nous exposerons plus loin une méthode rigoureuse pour doser le soufre total, même celui des composés volatilisables, contenus dans la terre ou dans les végétaux, méthode fondée sur une oxydation du corps primitif et des produits de leur distillation, au moyen d'une longue colonne de carbonate alcalin, avec le concours de l'oxygène libre, au rouge.

On pourrait encore parvenir à ce dosage, mais seulement en l'absence de composés sulfurés volatils, en mélangeant la matière sèche avec du nitrate de potasse en grand excès et en projetant le mélange dans un creuset rouge de feu.

Au contraire, les méthodes d'oxydation par voie humide, les plus ordinairement employées pour ce genre de dosage, sont incertaines et généralement inexactes : soit qu'on opère l'oxydation de la matière organique par l'action prolongée de l'acide nitrique chaud, ou de l'eau régale bouillante; soit qu'on ait recours au chlore gazeux, en présence des alcalis; ou bien que l'on opère, en ajoutant du chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique concentré. Le soufre des principes organiques échappe d'ordinaire en partie à l'application, même prolongée, de tels agents, et leur emploi expose l'analyste à des erreurs considérables. On en jugera par les résultats que voici, obtenus avec 1 kilogramme de la terre précédente :

Soufre calculé comme SO^3 :

	gr.
Acide sulfurique total (par l'oxygène et le carbonate de potasse)............ ...	1,168
» (par l'azotate de potasse, etc.).	1,199
Par HCl concentré bouillant.......................	0,533
» après incinération	0,907

Nous donnerons ailleurs les résultats d'une oxydation prolongée par l'acide azotique concentré et bouillant, résultats toujours incomplets et insuffisants.

Examinons maintenant les différents états de combinaison du soufre dans la terre.

II. *Soufre des sulfates.* — Le soufre des sulfates se dose, en traitant la terre par l'acide chlorhydrique étendu et froid et en précipitant la liqueur filtrée par le chlorure de baryum. Mais le précipité entraîne des matières organiques et autres. Il faut donc le calciner ensuite, puis le laver avec l'acide fluorhydrique mêlé d'acide sulfurique, de façon à éliminer la silice, s'il y a lieu.

III. *Soufre des sulfures.* — Le soufre des sulfures est exceptionnel. Il est accusé tout d'abord par l'odeur. Dans ce cas, on distille avec précaution avec l'acide chlorhydrique étendu, en faisant barboter les gaz à travers une solution de sulfate de cuivre acidulé ; de façon à transformer l'hydrogène sulfuré en sulfure, que l'on recueille, lave et pèse, suivant des artifices connus.

L'emploi d'une solution titrée d'iode est incertaine dans les cas de ce genre, à cause de la présence des composés organiques.

IV. *Acides conjugués.* — Les acides sulfuriques éthérés ou conjugués peuvent être souvent dédoublés, par une ébullition convenable avec la potasse, ou l'acide chlorhydrique concentré. On dose ensuite l'acide sulfurique total et on déduit, s'il y a lieu, l'acide des sulfates préexistants.

V. *Soufre des composés organiques plus stables.* — On l'évalue en retranchant du soufre total la somme du soufre des sulfates, des acides éthérés, et, s'il y a lieu, des sulfures.

IV. — *Chlore.*

Le chlore n'existe en général qu'en doses très faibles dans les plantes. Les procédés de dosage seront exposés plus loin dans le présent volume.

V. — *Acide silicique.*

Le dosage exact de l'acide silicique dans la terre est des plus difficiles. On peut l'obtenir, soit directement, soit par différence ; c'est-à-dire en retranchant du poids total de la terre les poids réunis des divers éléments et composés que l'analyse, opérée avec le concours de l'acide fluorhydrique, a mis en évidence.

Nous avons obtenu, en effet, avec la terre précédente (p. 5) :

Par voie directe..........	85,3
Par différence.........................	85,1

Dosage direct. — Voici comment on procède au dosage direct, en suivant une marche connue. On mélange la terre avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude pur et on l'incinère au creuset d'argent, jusqu'à fusion et attaque parfaite.

Cela fait, on reprend par l'eau et par l'acide chlorhydrique très étendu, de façon à attaquer complètement le produit.

On décompose ainsi les silicates et l'on évapore ensuite à sec, avec précaution ; on donne un léger coup de feu ; puis on reprend par l'eau acidulée.

L'acide silicique demeure insoluble et il peut être recueilli, lavé, puis séché et pesé.

Toutefois, il est difficile de l'obtenir exempt d'alcalis par

cette voie, et il est utile de le traiter ensuite par le fluorhydrate d'ammoniaque (vérifié complètement volatilisable), ce sel étant mélangé d'acide sulfurique; de façon à faire disparaître la silice, transformée en fluorure de silicium gazeux. On pèse ensuite les petites quantités d'alcalis et d'oxydes, qui restent à l'état de sulfates; on les réduit par le calcul à l'état d'oxydes et on les déduit du poids de la silice brute.

Cette correction est minime, quand les opérations préliminaires et les lavages ont été bien conduits.

B. — Dosage des alcalis et oxydes.

La question sur laquelle nous voulons maintenant appeler l'attention, c'est le dosage des alcalis et des oxydes. Ce dosage a été fait dans nos expériences, en éliminant préalablement la silice par un traitement fluorhydrique (fluorhydrate d'ammoniaque entièrement volatil, avec acide sulfurique). En effet, si l'on n'élimine pas d'abord la silice, aucune analyse exacte, ni même approchée, des alcalis et oxydes contenus dans le sol n'est possible. Nous avons déjà insisté sur ce point (t. III, p. 42); nous demandons la permission d'y revenir.

Le traitement fluorhydrique s'applique principalement aux alcalis : potasse, soude, chaux, magnésie. Il consiste à incorporer à la matière très divisée du fluorhydrate d'ammoniaque, dont on a vérifié d'abord la volatilité complète. On en emploie quatre ou cinq fois le poids de la terre, environ.

Le tout étant placé dans une capsule de platine, on arrose la masse avec de l'acide sulfurique concentré; on laisse digérer pendant quelques heures; puis on chauffe doucement, jusqu'à disparition sensible de toute vapeur acide, mais sans calciner.

Si l'on redoute encore la présence d'un peu de silice, on répète ces traitements.

Quand ils sont terminés, il reste seulement des sulfates avec excès d'acide, sulfates de potasse, soude, chaux, magnésie, alumine, oxydes de fer. La séparation des divers oxydes, chaux, magnésie, alumine, oxydes de fer, est exécutée par les méthodes ordinaires de l'analyse. La chaux se dose d'ailleurs le plus souvent sans difficulté, par la seule réaction de l'acide chlorhydrique, même sans recourir à l'acide fluorhydrique.

On obtient finalement la *potasse* et la *soude* réunies, sous forme de sulfates neutres. On peut peser ces sulfates réunis, les redissoudre dans l'eau, en en précipitant l'acide sulfurique, sous forme de sulfate de baryte, à l'aide du chlorure de baryum. D'après le poids de ce sulfate, on évalue celui de l'acide sulfurique des deux sulfates de potasse et de soude pesés ensemble. On a ainsi deux données qui permettent, par un calcul facile, de connaître les poids isolés de la potasse et de la soude.

D'autre part, il est bon de procéder au contrôle suivant. Les sulfates ayant été changés en chlorures solubles, séparés du précipité barytique par filtration, on concentre les liqueurs de lavage, de façon à les ramener à un volume suffisamment petit, puis on dose la potasse à l'état de chloroplatinate. — Cela fait, on précipite l'excès de platine par l'hydrogène sulfuré ; le sodium reste sous forme de chlorure que l'on change en sulfate pour le peser.

Les résultats obtenus par les deux procédés concordent, si la séparation de la magnésie a été bien faite.

Le traitement de la terre par la potasse fondante ne donne pas de résultats assurés pour le dosage des alcalis ; mais il est susceptible d'être employé dans certains cas, où

l'on veut arriver au dosage rapide du fer et de l'alumine. Après élimination de la silice, par les voies ordinaires, le *fer* peut être aisément séparé sous forme de peroxyde. Mais alors on peut aussi le doser directement dans le mélange, à l'état de solution acide, en le ramenant à l'état de protoxyde et en déterminant celui-ci au moyen du permanganate de potasse.

Le dosage de l'*alumine* a été exposé tome III, page 90.

Tout cela rentre dans des méthodes connues, qu'il serait superflu de développer ici davantage. Leur application systématique est nécessaire, si l'on veut obtenir une analyse exacte de la terre végétale : analyse indispensable pour les études relatives à la statique chimique de la végétation, à l'étude de l'épuisement du sol et à la détermination des engrais complémentaires.

Pour mieux établir l'insuffisance des procédés généralement suivis dans le dosage des alcalis de la terre et la nécessité de méthodes plus rigoureuses, telles que celles que nous venons de définir, nous croyons utile de présenter de nouveaux chiffres comparatifs, obtenus en traitant la même terre :

1° Par l'acide chlorhydrique étendu à froid ;

2° Par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, avec réaction prolongée pendant plusieurs heures ;

3° Enfin par le même acide, agissant après destruction préalable de la matière organique par incinération.

Ces résultats sont rapportés à 1 kilogramme.

	Dosage			Incinération puis HCl concentré bouillant.
	exact.	par HCl à froid.	par HCl concentré à chaud.	
Potasse	8,86	0,21	1,49	1,76
Soude	2,11	0,24	0,33	0,42
Magnésie	0,87	0,33	»	0,67
Chaux	11,6	8,79	11,20	10,6
Alumine	39,5	1,02	10,09	26,31
Oxyde de fer	21,5	2,96	14,01	16,78

L'impossibilité de faire entrer en dissolution la totalité des oxydes et alcalis, par l'action même prolongée des acides bouillants, tels que les acides chlorhydrique, azotique, l'eau régale, résulte également des analyses que nous avons exécutées et que nous reproduisons plus loin. L'acide sulfurique irait sans doute un peu plus loin que l'acide chlorhydrique, mais sans donner un résultat meilleur.

La chaux seule peut être dosée exactement dans cette terre par l'acide chlorhydrique bouillant : circonstance qui paraît due à ce que la chaux s'y trouverait entièrement sous la forme de carbonate, sulfate et phosphate, ce que le montre d'ailleurs le calcul (1). Mais on n'y peut doser ainsi ni la potasse, ni la soude, ni la magnésie, ni le fer, ni l'alumine.

Cette impuissance des méthodes ordinaires est attribuable à l'état de combinaison de ces bases, formant dans la terre des silicates divers, avec excès d'acide silicique. On a admis souvent que ces silicates se partageraient en deux groupes : les uns hydratés et comparables aux zéolithes, que les acides désagrégeraient complètement, tandis que les autres y résisteraient. Le premier groupe, ajoute-t-on, céderait de préférence ses alcalis aux végétaux dans le cours de la végétation. Mais cette distinction est arbitraire.

En fait, il n'est pas possible de mettre d'un côté les silicates attaquables et, d'un autre côté, les silicates prétendus inattaquables. Cette distinction ne représente guère que les degrés inégaux de la vitesse de dissociation progressive des divers silicates contenus dans les roches primitives, par les agents atmosphériques ; la terre végétale n'étant autre chose qu'un mélange de ces roches, avec les produits de la décomposition propre des végétaux.

(1) D'autres terres, renfermant certains silicates riches en chaux, se comporteraient sans doute différemment.

La portion des silicates dont la dissociation est moins avancée, à un moment quelconque, est attaquée plus facilement par les acides ; tandis que la portion dont la dissociation a été poussée moins loin au même moment, s'attaque moins vite. L'attaque, se ralentissant de plus en plus, tend à devenir très faible pendant un laps de temps déterminé : de façon à permettre de définir en apparence certaines conditions analytiques, où les résultats seront à peu près constants.

Mais il est évident que cette définition est purement conventionnelle et qu'elle n'offre aucune relation nécessaire, ni même probable, avec les quantités d'alcali réellement assimilables par les plantes. Aucune expérience, en effet, n'a été faite pour établir qu'elle représente une limite invariable, vers laquelle tendraient les agents atmosphériques, eau, acide carbonique, etc., attaquant avec le concours du carbonate de chaux, de la lumière et des matières organiques du sol, une terre donnée, et *a fortiori* une terre quelconque, pendant l'espace d'une année.

Les végétaux, d'ailleurs, exercent sur la terre, pour l'extraction des alcalis et autres substances qui y sont contenues, des réactions chimiques propres, tout à fait distinctes des actions lentes des agents atmosphériques, et plus encore des actions rapides des acides minéraux.

On sait avec quelle énergie, on pourrait dire avec quel instinct admirable, — si ce mot était applicable à la vie végétale, — les plantes arrivent à tirer du sol les moindres traces de phosphore, de soufre, de potasse, de fer, nécessaires à leur alimentation. Elles les extraient du sol, le plus souvent en absorbant pour leur propre compte, sous forme de composés organiques particuliers, des doses d'acide silicique bien plus considérables que la dose de cet acide qui serait soluble directement dans l'eau, ou dans les acides minéraux étendus.

On retrouve ces acides silico-organiques pendant l'évaporation des extraits végétaux, préparés par l'eau pure, ou par les acides, agissant sur les plantes, sur la terre, ou sur le terreau. La silice s'en sépare alors, au fur et à mesure de l'évaporation et jusqu'à la fin. Elle demeure constamment unie avec certaines matières carbonées et avec des alcalis, dont elle ne peut pas être isolée complètement, si ce n'est après une incinération totale. Aussi le dosage exact des alcalis dans les plantes, ainsi que dans le terreau qui en dérive, et dans la terre elle-même, ne saurait-il, nous le répétons, être effectué, dans la plupart des cas, sans le concours de l'acide fluorhydrique et des fluorures.

De telles actions spécifiques des végétaux, lentement exercées sur les silicates naturels de la terre, dont les plantes extraient à la fois la silice et les alcalis nécessaires à leur constitution, méritent d'attirer au plus haut degré l'attention des analystes et des agriculteurs. Leur intervention joue un grand rôle dans la restitution au sol, par les engrais complémentaires, des éléments minéraux enlevés par les plantes, et elle rend indispensables, quelles que soient d'ailleurs les difficultés de l'opération, le dosage total des alcalis et autres matières contenues dans le sol qui fournit aux plantes les matériaux de leur développement.

CHAPITRE II

SUR L'ÉTAT DE LA POTASSE DANS LES PLANTES, LE TERREAU ET LA TERRE VÉGÉTALE ET SUR SON DOSAGE (1888)

Les pages qui précèdent résument la méthode d'analyse à laquelle nous avons été conduits pour doser les divers principes contenus dans la terre végétale. Mais il paraît nécessaire d'entrer à cet égard dans des détails plus circonstanciés, afin de bien définir les conditions des analyses exactes. En effet, diverses observations faites dans le cours de nos recherches nous ont conduits à reprendre l'examen de l'état de la *potasse* dans les plantes, dans la terre où elles sont cultivées, et dans le terreau, produit intermédiaire de la désagrégation spontanée des plantes annuelles. Il s'agit de savoir jusqu'à quel point la potasse se trouve, dans ces diverses matières : à l'état de sels solubles dans l'eau ; de sels insolubles, attaquables par les acides étendus ; enfin de sels insolubles, résistant plus ou moins longtemps aux acides étendus. Ce sont là des questions fort intéressantes, non seulement pour le dosage de cet alcali, mais pour l'étude de la nutrition des végétaux et des échanges qui s'opèrent entre le sol et les êtres vivants. Disons d'abord que, d'après nos essais, il n'existe pas de démarcation absolue entre les trois états de la potasse signalés ci-dessus, quant au fait même de leur passage de la terre aux végétaux. Avec le temps, tous les degrés intermédiaires d'utilisation se produisent : c'est là

une circonstance essentielle à connaître, pour l'analyse exacte des terres et pour la détermination des engrais complémentaires.

Nous avons également étendu nos recherches à la *chaux*, au *phosphore*, au *soufre* et au *chlore*. Les résultats relatifs à ces derniers éléments seront exposés séparément.

Enfin nous présenterons plus loin nos travaux sur le dosage dans la terre du *carbone*, tant à l'état de composés solubles dans les acides étendus et froids, qu'à l'état de composés insolubles; ainsi que sur le dosage de l'*azote* des composés azotés, sous leurs diverses formes d'azotates, d'ammoniaque libre et de principes susceptibles d'en fournir avec une facilité diverse, sous l'influence déjà connue des alcalis, comme sous l'influence, peu étudiée avant nous, des acides étendus.

PREMIÈRE PARTIE

Terre végétale.

Commençons par la terre végétale. L'échantillon examiné a été pris sur la lisière d'une prairie, passé au tamis de 1 centimètre, séché à l'air libre, puis pulvérisé et repassé au tamis de $1^{mm},7$, de façon à le débarrasser des débris végétaux visibles et des petits cailloux. Ces derniers ont été broyés finement et mêlés soigneusement à la terre. Dans son état final, celle-ci contenait pour 1 kilogramme sec (supposé à 110°) :

		gr.
Carbone organique		23,5
Chaux (carbonate et sulfate)		32,7
Azote	au commencement de la saison	1,66
	à la fin de la saison	1,73

Nous avons examiné sur cette terre :

L'action de l'eau pure, dans diverses conditions;

L'action de l'acide chlorhydrique, diversement concentré et à différentes températures;

L'action de l'acide azotique pur ($2H^2O$), froid et bouillant, dans des conditions d'oxydation très prolongée, telles qu'elles sont définies par les Traités d'analyse chimique appliquée à l'Agriculture.

Nous avons encore étudié les effets de l'incinération, suivie de l'action de l'eau ou des acides étendus.

Dosage de la potasse totale.

Débutons par le dosage exact de la potasse totale, dosage indispensable pour donner la connaissance des réserves de fertilité d'une terre : c'est d'ailleurs la seule mesure rigoureuse qui permette de déterminer la nature et la proportion des engrais complémentaires.

Nous rappellerons d'abord que tout procédé analytique qui ne détruit pas complètement les silicates insolubles, ne fournit pour le dosage de la potasse que des notions extrêmement imparfaites et insuffisantes; c'est ce que montreront nos expériences relatives à l'action de l'eau et des acides sur la terre, action dont les résultats varient entre des limites indéfinies, suivant la température, la durée du contact et la concentration des réactifs.

On commence par chauffer la terre avec ménagement, au contact de l'air, de façon à brûler les composés organiques. Il n'est pas nécessaire et il peut même être nuisible de pousser l'incinération jusqu'à la destruction totale du charbon, cette opération exigeant parfois une forte température à laquelle la potasse commencerait à se volatiliser et la cendre

s'effriterait. Il suffit de détruire les matières hydrocarbonées naturelles, par une carbonisation qui n'a pas besoin d'être poussée à fond.

Ce résultat atteint, la potasse demeure en partie à l'état de composés solubles dans l'eau, en partie à l'état de silicates attaquables par les acides ordinaires, en partie à l'état de silicates inattaquables par ces mêmes alcalis.

Cette répartition de la potasse, après la calcination du sol, n'est pas exactement la même qu'avant la destruction de la matière organique, ainsi qu'il sera dit plus loin. Mais ce changement importe peu, au point de vue du dosage de la potasse totale.

Pour décomposer complètement les silicates insolubles dans les acides ordinaires, et pour amener la totalité des alcalis, de la potasse, en particulier, à l'état soluble, on peut recourir à deux ordres de procédés. Les uns sont fondés sur l'attaque des silicates par les carbonates alcalins (potasse, soude), ou par les carbonates alcalino-terreux (chaux, baryte) ; opération qui rend les silicates basiques et permet de les attaquer ensuite complètement par les acides ordinaires. Les autres procédés d'analyse reposent sur l'attaque des silicates par l'acide fluorhydrique, ou par les fluorures. Tous ces procédés d'ailleurs sont décrits en détail dans les Traités classiques de Röse et de Frésénius. Nous dirons seulement que nous avons tout d'abord écarté l'emploi des carbonates de potasse et de soude, lesquels introduisent des alcalis solubles, alcalis dont on est obligé de savoir le poids très exactement, afin de pouvoir le retrancher du résultat obtenu. Nous avons également, après divers essais, renoncé aux carbonates de chaux et de baryte, qui introduisent une masse considérable de bases étrangères, destinées à être éliminées ensuite, et qui ne permettent guère le dosage ultérieur de la chaux.

Restait à choisir entre l'acide fluorhydrique et le fluorhydrate d'ammoniaque, lesquels offrent l'un et l'autre un avantage inappréciable, celui de disparaître à la fin de l'attaque, en faisant disparaître en même temps la silice, si encombrante, si difficile à précipiter en totalité et à laver exactement. Nous avons employé de préférence le fluorhydrate d'ammoniaque, sel bien défini, que le commerce fournit aujourd'hui à l'état de pureté et en masses considérables. On doit vérifier avec soin qu'il ne laisse aucun résidu visible, ou pondérable, lorsqu'on en volatilise 10 à 20 grammes dans une capsule de platine.

Un poids connu de terre est donc inciné à une basse température, de façon à y maintenir les alcalis fixes et à éviter l'agglomération et l'effritage des cendres. On pèse le résidu ; on en prend 15 à 20 grammes ; on mélange la matière avec 4 à 5 fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque pur, dans une capsule de platine. On chauffe alors doucement, sans dépasser la consistance pâteuse. On laisse refroidir, on humecte avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe de nouveau, très doucement d'abord, jusqu'à absence de vapeurs acides notables. Après refroidissement, on humecte fortement avec de l'acide chlorhydrique concentré; on laisse reposer, on ajoute de l'eau, et on chauffe doucement. Tout doit se dissoudre au bout de quelque temps. S'il y a un résidu, il sera isolé par décantation, séché et repris par le fluorhydrate d'ammoniaque, puis par l'acide sulfurique, comme plus haut, jusqu'à ce que tout entre en dissolution dans la liqueur acide finale : ce qui arrive d'ordinaire après deux traitements. Quelquefois un troisième est nécessaire.

La liqueur contient toutes les bases primitivement unies à l'acide silicique et aux autres acides, que ceux-ci aient

été préexistants dans la terre, produits pendant l'incinération, ou ajoutés pendant les derniers traitements, comme il arrive spécialement pour les acides sulfurique et chlorhydrique.

En poursuivant l'analyse, on se débarrasse des terres et des terres alcalines, conformément à la marche indiquée par Frésénius et les autres Traités d'analyse (ammoniaque étendue; oxalate d'ammoniaque; puis évaporation et calcination; imbibition avec du carbonate d'ammoniaque pour éliminer la magnésie, etc.). On obtient finalement la potasse et la soude à l'état de sulfates, mêlés de chlorures. On élimine alors l'acide sulfurique, au moyen de l'acétate de plomb, par un procédé connu; on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré; puis on évapore, avec addition d'acide chlorhydrique; on ramène ainsi les alcalis à l'état de chlorures, que l'on précipite par le chlorure de platine, avec les précautions ordinaires et en suivant la marche classique. C'est donc en définitive sous la forme de chloroplatinate que nous préférons doser la potasse.

En opérant ainsi, trois dosages, avec élimination de silice par le fluorhydrate d'ammoniaque, ont fourni, pour 1 kilogramme de terre sèche, la potasse étant estimée comme $K^2O = 94,2$:

	gr.
	8,94
	8,93
	8,89
Moyenne :	8,92

Pour préciser, le traitement de la première analyse a été fait sur 15 grammes de terre; ce qui a fourni 0gr,6953 de chloroplatinate ($PtCl^4, 2KCl$); soit 0gr,1342 de potasse. D'où l'on conclut pour 1 kilogramme :

K^2O .... 8,94.

Dans les deux autres analyses, on a procédé différemment. Après élimination de la silice par le fluorhydrate et élimination des alcalis terreux, on a transformé les alcalis solubles en sulfates neutres, que l'on a pesés en bloc. Puis on y a dosé l'acide sulfurique, sous forme de sulfate de baryte. On a calculé ensuite les doses relatives de potasse et de soude. On a trouvé ainsi :

K^2O.	Na^2O.
8,93	4,13
8,89	4,24

En réunissant ces deux dosages de potasse au précédent, on a la moyenne $8^{gr},92$ donnée plus haut.

On voit que la *soude* ($Na^2O = 62$) s'élevait à $4^{gr},18$ par kilogramme de terre.

Étudions maintenant l'action de l'eau, des acides et de divers autres composés sur la terre. Cette étude est fort intéressante ; car elle éclaircit les conditions dans lesquelles les alcalis peuvent être cédés par la terre, soit aux végétaux, soit aux eaux de drainage ; et elle jette un jour nouveau sur ce que l'on a appelé le *pouvoir absorbant* de la terre, désignation conventionnelle qui exprime un fait, sans en fournir l'interprétation.

I. — Eau pure.

1° *Action de l'eau pure sur la terre.* — On a pris un pot contenant 50 kilogrammes de terre (supposée sèche), et 5 kilogrammes d'eau environ, qui s'y trouvait contenue naturellement (tome III, p. 188). La terre occupait une surface de 1 520 centimètres carrés et une épaisseur de 50 centimètres environ. Le pot était percé de trous par en bas ; un large plat se trouvait au-dessous, et les eaux récoltées dans

ce plat s'écoulaient, par un orifice ajuté à un tube, dans un flacon destiné à les recueillir. On a lessivé avec 50 kilogrammes d'eau, ajoutée successivement ; ce qui répondrait à une couche d'eau totale de 33 centimètres. Cette eau, après avoir traversé la terre, a été récoltée à la partie inférieure, comme il vient d'être dit.

L'addition de l'eau, disons-nous, a été successive. Voici comment on opère : on ajoute d'abord, en brassant la terre, une quantité d'eau suffisante pour mouiller toute la masse et déterminer l'écoulement du liquide. On laisse celui-ci s'écouler jusqu'à arrêt. Puis on ajoute quelques litres d'eau, en brassant de nouveau. On laisse s'écouler, et on répète cinq à six fois l'opération, qui constitue un lessivage méthodique. On a recueilli les 9 dixièmes environ de l'eau ainsi ajoutée. Les dernières parties ne contenaient plus aucune trace de nitrates (elles occupaient le volume de 5 litres environ). On a évaporé toutes ces eaux réunies et on a dosé la potasse du résidu. A cet effet, on a repris le résidu par l'eau régale, à l'ébullition, puis par l'acide azotique. On a ensuite étendu d'eau pure, de façon à obtenir un volume déterminé. C'est sur une fraction définie de cette liqueur que l'on a dosé la potasse. Le poids du chloroplatinate obtenu a été de $0^{gr},4137$; répondant à $0^{gr},0798$ de potasse, K^2O. Ce qui faisait, en définitive, pour 1 kilogramme de terre sèche : $K^2O = 0^{gr},0029$.

Telle a été la proportion d'alcali éliminée par l'action de l'eau froide, employée par lixiviation, sous un poids égal à celui de la terre.

On voit par là combien l'influence du drainage pour enlever la potasse à la terre est limitée.

Nous avons examiné ensuite avec plus de détail la marche de cette élimination de la potasse, en déterminant la potasse dans les quantités d'eau successivement recueillies. Nous

avons trouvé ainsi que l'élimination de la potasse croît avec la dose de l'eau : d'abord proportionnellement, tant qu'on demeure dans les limites des quantités employées ci-dessus, et même beaucoup au delà. Mais si la dose d'eau augmente toujours, la potasse éliminée par une quantité d'eau déterminée diminue progressivement; de telle façon que la dose totale de potasse, susceptible d'être enlevée immédiatement par l'eau à la terre, paraît tendre vers une limite; du moins tant que les traitements sont exécutés dans un court intervalle de temps. La proportion que l'on obtient dans les derniers traitements est alors excessivement faible, et elle répond sans doute à l'attaque des silicates contenus dans la terre, à la fois par l'eau qui humecte celle-ci et qui se charge peu à peu d'acide carbonique, et par divers autres agents.

Pour préciser davantage ces notions, voici les résultats observés en opérant sur des quantités de terre plus limitées et avec des quantités d'eau plus considérables.

2° *Action de l'eau pure en excès.* — 200 grammes de la même terre sèche sont délayés dans 1 litre d'eau distillée froide. Après vingt-quatre heures, on décante, on lave avec un nouveau litre d'eau. On a extrait ainsi une dose de potasse répondant à 0gr,0318 de chloroplatinate; soit 0gr,061 de potasse. On en déduit, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O... .... 0gr,0305

La proportion de potasse est ici décuple, très sensiblement, de la précédente, la proportion relative de l'eau ayant pareillement décuplé; ce qui confirme la proportionnalité signalée plus haut.

Mais cette progression ne se soutient pas, lorsqu'on accroît la dose de l'eau.

3° *Action de l'eau pure en très grand excès.* — 100 grammes



de la même terre sèche ont été traités par 1 litre d'eau froide, pendant 1h 30m. On filtre alors, etc. On a obtenu, en définitive : 0gr,0341 de chloroplatinate, répondant à 0gr,0067 de potasse.

D'où l'on conclut que l'eau a extrait de 1 kilogramme de terre :

K^2O .... 0gr,067.

Ce nombre est à peu près double du précédent, le rapport de l'eau à la terre ayant pareillement doublé.

Jusqu'ici la proportionnalité se maintient donc, le rapport de l'eau à la terre s'étant élevé jusqu'à celui de 20 : 1. Mais au delà, la proportionnalité cesse. En effet, voici la suite du traitement : on a délayé le résidu dans 1 litre de nouvelle eau, et on a laissé digérer vingt-quatre heures. Puis on a filtré, évaporé l'eau et dosé la potasse. Le poids du chloroplatinate obtenu a été de 0gr,0250, répondant à 0gr,0049 de potasse. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,049.

La potasse dissoute cette fois commence donc à baisser.

On a délayé de nouveau le résidu dans 1 litre d'eau, etc. Après trois nouveaux jours de contact à froid, on a trouvé : 0gr,0140 de chloroplatinate ; c'est-à-dire 0gr,0027 de potasse ; soit, pour 1 kilogramme sec :

K^2O .... 0gr,027.

C'est environ la moitié du chiffre précédent.

Le total de la potasse dissoute dans ces trois traitements successifs, soit :

	0,067
	0,049
	0,027
s'élève à :	0,143.

Si l'on substitue à ces chiffres successifs les points d'une courbe empirique dont on évalue ensuite l'aire par les procédés connus; ou bien encore, si on les remplace par les termes approchés d'une progression géométrique, on peut évaluer l'effet que produirait une proportion d'eau indéfinie, agissant dans un espace de temps borné à quelques jours. On trouve qu'elle tendrait à enlever à la terre une dose de potasse inférieure à $0^{gr},200$.

Or, c'est là seulement le quarante-cinquième de la potasse totale contenue dans cette terre ($8^{gr},92$).

La potasse dans la terre est donc engagée presque en totalité dans des composés insolubles : les uns de nature minérale, tels que les silicates ; les autres de nature organique (composés humiques divers). Parmi ces composés organiques, les uns paraissent être de véritables sels, presque insolubles, et comparables au picrate ou au bitartrate ; tandis que les autres représentent des combinaisons de l'ordre de l'apatite, formées par l'association d'un sel minéral ou organique, soluble isolément, avec un principe organique complexe, souvent de nature colloïdale. Nous avons en effet rencontré des composés de cet ordre, constitués par les chlorures alcalins, dans nos recherches inédites sur les principes azotés de la terre végétale. De telles combinaisons jouent un rôle essentiel dans ce que l'on est convenu d'appeler le pouvoir absorbant de la terre. Nous aurons occasion de revenir sur cette question.

Montrons seulement que la présence des matières minérales joue à cet égard, vis-à-vis de la potasse, un rôle fondamental, ainsi que le prouve l'expérience que voici.

4° *Terre calcinée et eau pure.* — 100 grammes de terre (supposée séchée à 100°) ont été chauffés au rouge sombre, au contact de l'air, de façon à détruire les composés organiques

et à faire disparaître les hydrates minéraux de nature colloïdale qu'elle pouvait renfermer. Puis on les a mis en contact avec 1 litre d'eau froide, pendant 24 heures. Cette eau a extrait une dose de potasse répondant à 0gr,0241 de chloroplatinate, soit 0,0047 K^2O; ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O.............. .... 0gr,047.

chiffre peu différent des 0gr,067 obtenus avant calcination.

Ceci montre que, dans l'espèce, il s'agit principalement des silicates et autres composés minéraux ; le pouvoir absorbant attribué aux principes organiques jouant ici peu de rôle.

L'influence de l'eau sur les composés insolubles qui renferment la potasse croît d'ailleurs avec le temps et la température; elle varie avec la présence de divers principes organiques ou salins, avec la présence de l'acide carbonique (susceptible d'être fourni par l'atmosphère, ou par l'oxydation de la terre elle-même), et avec celle des autres acides : toutes influences capables d'intervenir dans le cours de la végétation. Le sujet est trop vaste pour être parcouru d'un seul coup, mais il n'en paraît pas moins utile de définir quelques-unes de ces influences.

II. — Eau renfermant des principes neutres divers.

A cet effet, nous avons ajouté à l'eau divers principes immédiats ou composés, que nous supposions capables d'exercer des actions spécifiques, tels que le sucre, l'éther, les amides neutres, l'ammoniaque, les acides carbonique, acétique, chlorhydrique, azotique; ces derniers à divers

degrés de concentration, de température, de durée d'attaque, etc.

Eau sucrée.

100 grammes de la même terre ont été traités par 400 centimètres cubes d'eau et 8 grammes de sucre de canne. Après 24 heures de contact, à froid, on a décanté. Le résidu a été traité par 400 centimètres cubes d'eau distillée, en plusieurs fois et dans des conditions de lessivage. On a extrait ainsi, pour 1 kilogramme de terre séchée (1) :

K^2O.............................. 0gr,146.

Ce chiffre est plus que double de la potasse extraite par la même quantité d'eau pure : ce qui met en évidence une certaine action spécifique du sucre pour rendre la potasse soluble en diminuant le pouvoir absorbant de la terre; ou plus exactement en dissociant les composés qui retenaient la potasse à l'état insoluble. Les hydrates de carbone solubles contenus dans les plantes doivent agir de la même manière.

Éther acétique.

On a mis en contact 100 grammes de la même terre avec 400 centimètres cubes d'eau, renfermant 8 grammes d'éther acétique, préalablement dissous dans cette eau. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc., comme plus haut.

1 kilogramme de terre sèche a cédé ainsi à la liqueur :

K^2O.............................. 0gr,070.

(1) Dans ce qui suit, on a jugé inutile de reproduire les poids du chloroplatinate pour chaque expérience, la méthode étant suffisamment indiquée par ce qui précède.

Ce chiffre ne diffère pas sensiblement de l'action de l'eau pure. L'éther acétique n'a donc pas exercé d'action spécifique.

Acétamide.

On a mis en contact 100 grammes de la même terre et 400 centimètres cubes d'eau, renfermant 8 grammes d'acétamide, préalablement dissous dans cette eau. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc.

On a obtenu dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O 0gr,148,

chiffre double de celui que fournit l'eau pure.

Le principe amidé a donc agi pour rendre la potasse soluble. Cette action résulte de son influence propre, et non de celle de l'ammoniaque qu'il aurait pu fournir, comme le montre l'expérience suivante.

III. — Eau et ammoniaque.

100 grammes de la même terre ont été délayés dans 400 centimètres cubes d'eau, renfermant 8 grammes d'ammoniaque. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc.

On a obtenu dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,067.

L'eau ammoniacale a donc exercé sensiblement la même action que l'eau pure.

Acides.

Venons maintenant à l'action des acides faibles et forts, mis en œuvre dans diverses conditions.

IV. — Eau et acide carbonique.

100 grammes de la même terre sont mis en contact avec 1 litre d'eau froide dans un flacon; on fait passer dans la masse un courant régulier de gaz carbonique, pendant 1^h30^m, en agitant fréquemment. On décante, on lave en plusieurs fois, avec 400 centimètres cubes d'eau froide, etc.

On obtient finalement dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche,

K^2O.. .... $0^{gr},121$,

chiffre à peu près double de l'eau pure.

On répète la même expérience sur le résidu : le courant de l'acide carbonique étant prolongé durant huit heures ; puis le contact de l'eau saturée de ce gaz, pendant 24 heures.

On obtient dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O............................ . $0^{gr},077$.

Total de la potasse extraite par l'acide carbonique :

$0^{gr},198$.

On voit que la dose de potasse soluble a augmenté sous l'influence de l'acide carbonique. Elle est double à peu près dans des conditions données de temps et de volume d'eau, de la dose extraite par l'eau pure : proportion assurément bien moindre que celle que l'on aurait été porté à supposer ; car elle ne diffère guère de l'action exercée par les principes neutres, tels que le sucre ou l'acétamide.

L'action de l'acide carbonique mérite d'autant plus d'attention que l'influence des eaux de drainage sur le sous-sol s'exerce précisément dans une atmosphère très riche en ce gaz.

V. — Eau et acide acétique.

Cet acide a été pris comme type d'acide organique, moins énergique que les acides minéraux.

On a pris 50 grammes de la même terre (supposée sèche) et 200 centimètres cubes d'eau, renfermant 4 grammes d'acide acétique. On a laissé pendant 1h30m en contact, à froid. On décante, on lave avec 400 centimètres cubes eau, etc. On obtient dans les eaux de lavage acides ainsi extraites, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O 0gr,200,

valeur triple de celle que fournit l'eau pure.

Le résidu a été repris par 200 centimètres cubes eau, additionnée de 4 grammes d'acide acétique. On a laissé 24 heures en contact à froid, etc. On a obtenu finalement dans la liqueur :

K^2O .... 0gr,090.

La potasse totale extraite par l'acide acétique étendu dans ces conditions s'élève, pour 1 kilogramme de terre sèche, à :

0gr,290.

Les doses de potasse rendues solubles sous l'influence de l'acide acétique sont plus fortes de moitié environ que les doses rendues solubles par l'acide carbonique et par les principes organiques de l'ordre du sucre ou de l'acétamide.

VI. — Acides minéraux étendus.

Acide chlorhydrique étendu à froid.

On a pris 50 grammes de la même terre (supposée sèche) et 200 centimètres cubes d'eau, renfermant 4 grammes d'acide pur, HCl. On a fait digérer pendant 1h30m à froid, etc. On a obtenu finalement dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O 0gr,242,

valeur quadruple de celle que fournirait l'eau pure et double de l'acide carbonique.

Le résidu a été repris par 200 centimètres cubes d'eau, renfermant 4 grammes d'acide pur, HCl. On a laissé 24 heures en contact à froid, etc. On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme de terre :

K^2O .... 0gr,114.

Troisième traitement pareil. Contact de l'eau acidulée pendant trois jours. On a obtenu finalement comme potasse soluble, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,048.

La potasse totale extraite par l'acide chlorhydrique étendu, dans ces conditions, s'élève pour 1 kilogramme de terre sèche, à 0gr,404.

En définitive, l'action de l'acide minéral étendu est double à peu près de celle de l'acide carbonique et des principes neutres, agissant dans les mêmes conditions, et elle est un peu supérieure à celle de l'acide acétique.

Acide azotique étendu à froid.

On a pris 50 grammes de terre et 200 centimètres cubes d'eau renfermant 4 grammes d'acide pur, AzO^3H; on a fait digérer pendant 1h30m à froid, etc. On a obtenu, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,202.

On a fait subir au résidu un deuxième traitement pareil : 24 heures de contact à froid, etc. Ce qui a fourni, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,064.

La potasse totale, extraite par l'acide azotique étendu dans ces conditions, s'élève, pour 1 kilogramme de terre sèche, à 0gr,294.

Ces résultats sont voisins de ceux qu'a fournis l'acide acétique étendu, et ils sont peu différents des résultats obtenus avec l'acide chlorhydrique. Les uns et les autres, d'ailleurs, sont doubles des résultats obtenus avec l'acide carbonique et les principes neutres.

On voit par là que l'on ne saurait définir par une hypothèse quelque peu vraisemblable la proportion de potasse d'un sol, susceptible d'être enlevée, soit par la végétation, soit par l'action prolongée du drainage, si l'on part des résultats obtenus en traitant le même sol par l'eau, ou par les acides étendus, agissant à froid. En effet, la quantité de potasse rendue ainsi soluble varie avec la nature de l'acide, sa concentration, la température des liquides et la durée des traitements.

Pour mieux manifester ces diversités, nous avons fait une série d'expériences avec un même acide, l'acide chlorhydrique.

Acide chlorhydrique étendu, agissant à froid et à chaud.

On a pris 50 grammes de la même terre supposée sèche et 200 centimètres d'acide chlorhydrique au centième; on a fait digérer le tout pendant deux heures à froid. On a ainsi obtenu, dans la liqueur, un poids de potasse correspondant, pour 1 kilogramme de terre sèche, à :

K^2O.............................. 0gr,076.

Ce chiffre est voisin de celui obtenu avec l'eau pure, mais inférieur à celui de l'une des expériences précédentes, faites avec 4 grammes du même acide, laquelle avait fourni 0gr,242 de potasse. La divergence paraît tenir à ce que l'acide, étant employé dans l'essai actuel en proportion trop faible (2 grammes), a été saturé presque entièrement par le carbonate de chaux du sol.

En répétant l'expérience, avec le soin de maintenir la masse au bain-marie vers 100° pendant deux heures, on a obtenu finalement pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O.............................. 0gr,306,

résultat quatre fois aussi considérable que le chiffre obtenu à froid; ce qui paraît dû surtout à l'action de l'eau chaude sur les sels potassiques insolubles.

VII. — Acides minéraux concentrés.

Acide chlorhydrique plus concentré, agissant à froid et à chaud.

1° On a pris 200 grammes de la même terre (supposée sèche), on les a délayés dans 400 centimètres cubes d'acide

au dixième (soit 40 grammes d'acide réel, HCl), et on a laissé digérer pendant quelques heures à froid. On a opéré le lavage du produit avec l'eau chaude. On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O.............................. 0gr,226.

2° On a pris 50 grammes de terre, 60 grammes d'acide pur (HCl = 20 grammes environ), avec addition de 200 centimètres cubes eau. On a fait digérer deux heures, à froid. On a lavé ensuite avec 400 centimètres cubes eau chaude. On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O.............................. 0gr,250,

résultat comparable au précédent; les conditions étaient à peu près les mêmes. L'acide, malgré sa concentration et le lavage ultérieur à l'eau chaude, a agi à froid à peu près comme dans l'expérience de la page 47, laquelle a fourni :

K^2O.............................. 0gr,242

3° Traitement avec les mêmes proportions relatives de terre, d'eau et d'acide. On fait digérer la masse au bain-marie bouillant, pendant deux heures. On obtient finalement, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O.............................. 0gr,798.

On voit que la digestion au bain-marie a suffi pour tripler la dose de potasse rendue soluble sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu (7 pour 100 par rapport à l'eau).

Acide azotique pur ($2H^2O$), *à froid et à chaud.*

1° 50 grammes de la même terre ont été imbibés avec cet acide à froid. On a fait digérer quatre heures; on a lavé avec

400 centimètres cubes d'eau, etc. On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,220.

C'est à peu près le même chiffre qu'avec l'acide chlorhydrique étendu employé à froid et dans des conditions comparables.

2° On répète la même expérience, en chauffant la masse dans un ballon, au bain-marie bouillant, pendant quatre heures. On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,651.

La dose de potasse rendue soluble a donc triplé, sous l'influence d'une digestion opérée à chaud.

3° Même expérience, la terre étant humectée d'acide, desséchée au bain-marie et l'opération réitérée plusieurs fois. On a obtenu, à la fin, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 0gr,456.

4° 50 grammes de la même terre ont été délayés dans l'acide azotique pur, et la terre portée à l'ébullition dans un ballon, jusqu'à absence de vapeurs nitreuses, conformément aux prescriptions de certains Traités d'analyse agricole. Ceci a exigé seize heures de réaction, à l'ébullition ; on évitait, d'ailleurs, de chasser l'acide par distillation. Cela fait, on a lavé le dépôt par décantation ; on a délayé dans une quantité convenable d'eau distillée, puis filtré, et on a complété le lavage sur le filtre, avec de l'eau bouillante. On a obtenu finalement dans la liqueur, pour 1 kilogramme de terre sèche :

K^2O .... 1gr,026.

Dans ce procédé, l'attaque des sels potassiques par l'acide est beaucoup plus profonde ; la potasse extraite en effet est

quintuple de celle qu'on a obtenue à froid. Cependant on a été fort loin de retirer ainsi la totalité de la potasse (8gr,92) contenue dans notre terre; on n'en a même guère obtenu plus de la neuvième partie sous une forme soluble dans l'acide azotique.

La potasse variant dans de semblables limites, suivant les procédés de traitement, il en résulte que les dosages de cet alcali par les acides, même concentrés et bouillants, constituent des procédés tout à fait incorrects. Ils ne fournissent ni la potasse totale, ni la potasse facilement déplaçable, laquelle varie suivant la température, la durée de l'attaque et la proportion de l'acide; ainsi qu'on pouvait d'ailleurs s'y attendre.

Entre l'acide chlorhydrique, qui agit uniquement comme acide, et l'acide nitrique, qui oxyde en même temps les principes organiques, il n'existe pas à cet égard de différence décisive. Tout ceci pouvait être prévu d'après les faits connus relativement au mode d'attaque des silicates par l'eau, ou par les acides; avec cette complication, pourtant, qu'il intervient en outre dans la terre certains principes organiques, susceptibles de retenir une partie de la potasse à l'état insoluble. Or, les acides, et spécialement l'acide azotique, altèrent et détruisent peu à peu cet ordre de principes organiques.

VIII. — Terre préalablement calcinée.

Nous avons cru utile de chercher encore comment la terre se comporte en présence des acides, lorsqu'elle a été préalablement calcinée au contact de l'air.

On a vu que la terre ainsi calcinée ne cède guère à l'eau plus de potasse que la terre inaltérée. Or, voici ce

qu'elle a cédé à l'acide chlorhydrique froid. On a opéré avec 50 grammes de terre calcinée (poids de la terre séchée avant calcination), et 200 centimètres cubes d'eau renfermant 4 grammes d'acide chlorhydrique réel, HCl. On a laissé vingt-quatre heures en contact; on a lavé avec 400 centimètres cubes d'eau, etc., et l'on a obtenu finalement pour 1 kilogrammede terre sèche :

K^2O.................................... 0gr,488.

Ce chiffre est double du résultat obtenu avec la terre non calcinée, c'est-à-dire renfermant des principes organiques. Un tel résultat montre qu'une portion de la potasse était retenue à l'état insoluble par ces principes carbonés.

Si l'on fait bouillir la terre calcinée avec le même acide au dixième, on en extrait ensuite, au moyen de 400 centimètres cubes d'eau, etc., une dose d'alcali répondant, pour 1 kilogramme de terre sèche, à

K^2O.................................... 1gr,366.

Ces doses variables résultent de l'altération des silicates pendant la calcination. Elles montrent, par une nouvelle preuve, que le dosage de la potasse de la terre ne peut être réalisé, si l'on n'élimine complètement la silice, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Or il est nécessaire, en agriculture, d'estimer toute la potasse du sol susceptible d'intervenir par des actions plus ou moins lentes; car aucune ligne de démarcation précise n'existe entre la potasse du sol, assimilable immédiatement, et la potasse susceptible d'intervenir dans le cours d'une végétation annuelle; même sans aller plus loin, c'est-à-dire sans rechercher comment la potasse du sol intervient pendant une série d'années. Il ne suffit donc pas, pour être renseigné,

de doser la potasse extraite en traitant la terre soit par l'eau pure et froide, soit par un acide très étendu et froid. Non seulement cette définition de la potasse supposée assimilable dans un sol serait fort imparfaite, la dose rendue soluble variant avec la température et les conditions de l'expérience; mais la dose ainsi extraite est une si petite fraction de la potasse totale, qu'elle ne saurait fournir aucun renseignement sérieux, ni sur les réserves de cet alcali contenues dans le sol, ni sur la proportion des engrais potassiques complémentaires. Pour opérer exactement il faut, nous le répétons, doser la potasse totale.

DEUXIÈME PARTIE

Plante vivante.

Nous allons exposer maintenant les observations analogues que nous avons faites comparativement sur les plantes vivantes, d'une part, et, d'autre part, sur le terreau, produit de leur désagrégation; le terreau est intermédiaire entre la plante et la terre végétale, dont il constitue la base organique, et joue un rôle essentiel dans la culture maraîchère en particulier.

Nous avons pris comme type la *Mercurialis annua*, plante annuelle fort abondante et facile à se procurer.

On a opéré sur la plante entière (octobre 1887); on l'a coupée en morceaux et séchée, à l'air libre d'abord, puis à 110°. On avait opéré sur huit pieds, pesant à l'état humide 1145 grammes, et à l'état sec 250 grammes : on voit que la dessiccation leur a fait perdre 78,26 centièmes de leur poids; le résidu sec formant 21,74 centièmes de la masse initiale.

La plante ainsi séchée a été pulvérisée ensuite avec soin, de façon à obtenir un mélange homogène. Elle contenait par kilogramme :

Azote total........................ 19gr,35 ;

elle donnait par incinération 125 grammes de résidu fixe, constitué principalement par des sels de potasse et de chaux (carbonates, sulfates, phosphates, etc.).

On a exécuté le dosage de la potasse dans trois conditions.

1° *Dosage total après incinération* ; en opérant d'une façon ménagée à l'air libre : c'est le dosage ordinaire (1). Il a fourni, pour 1 kilogramme de plante sèche :

Potasse ($K^2O = 94,2$)................ 27gr,87,

c'est-à-dire 22,30 centièmes du poids de la cendre.

Observons ici que les procédés ordinaires de dosage (traitement par l'acide chlorhydrique étendu, évaporation à sec, etc.) pourraient se trouver en défaut, si l'on opérait sur une plante très riche en silice et susceptible de former des silicates avec excès d'acide nitrique, pendant l'incinération ; ces silicates ne cédant ensuite leur alcali que très difficile ment. C'est là une remarque d'autant plus essentielle, qu'elle s'applique pleinement à la terre végétale.

2° *Potasse des sels solubles dans l'eau.* — Nous avons traité la plante sèche, prise sous le poids de 50 grammes, par dix fois son poids d'eau distillée, en laissant digérer à froid, pendant vingt heures. La liqueur filtrée a été évaporée à sec, le résidu incinéré, etc.

On a obtenu ainsi, toutes pesées et calculs faits, d'après

(1) Le poids même du chloroplatinate observé a été de 0gr,5430, obtenu dans le dosage sur une fraction donnée de plante.



la méthode décrite plus haut, pour 1 kilogramme de plante sèche :

Potasse........................... 18gr,92,

soit les deux tiers seulement de la dose totale.

Un tiers de la potasse environ se trouvait donc contenu dans la plante sous la forme de composés insolubles, ou très peu solubles dans l'eau, dans les conditions de l'expérience. Une portion pouvait, à la rigueur, être renfermée dans des cellules où ce liquide n'aurait pas pénétré.

3° *Potasse soluble dans les acides étendus.* — 50 grammes de plante sèche ont été traités par 500 grammes d'eau pure, additionnée de 150 grammes d'acide chlorhydrique au dixième ($HCl = 15$ grammes environ). On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures ; puis on a filtré et lavé le résidu avec 400 grammes d'eau froide, ajoutée par parties successives. Ensuite on a évaporé le liquide, et incinéré. On a obtenu cette fois, pour 1 kilogramme de terre sèche :

Potasse........................... 24gr,58,

soit 5gr,66, ou un tiers de plus qu'avec l'eau pure.

Ce résultat met en évidence l'existence des composés non extraits dans l'eau, mais rendus solubles ou diffusibles par l'action de l'acide. Toutefois, malgré l'action de cet acide, il restait encore près d'un huitième (3gr,29) de potasse latente, que l'incinération seule a mise en évidence, en détruisant à la fois les cellules susceptibles de la retenir et les combinaisons spéciales dans lesquelles elle pouvait être engagée.

Ainsi la potasse, dans une plante vivante, doit être distinguée sous trois formes :

1° L'une facilement soluble dans l'eau et transmissible par circulation, diffusion, etc. ;

2° L'autre difficilement transmissible par l'eau pure, mais capable de devenir telle par l'action des acides ;

3° L'autre enfin plus résistante, mieux fixée dans les tissus et bien plus difficilement déplaçable.

Ce sont là des circonstances essentielles pour la Physiologie végétale.

TROISIÈME PARTIE

Terreau.

L'étude du terreau présente quelque intérêt, parce que le terreau, résultat immédiat de la décomposition des plantes, sert d'intermédiaire à la formation de la terre végétale elle-même. Notre terreau a été préparé exprès, dans des conditions d'origine bien définies, et sans addition d'engrais ou d'ingrédients étrangers. Les plantes annuelles, cultivées dans le champ d'expériences de la Station de chimie végétale de Meudon, ont été arrachées en 1886, après fructification, et entassées avec une certaine dose de terre, restée adhérente à leurs racines. Le tout formait un volume de plusieurs mètres cubes, exposé aux agents atmosphériques. Le tas s'est affaissé peu à peu et changé en matières humiques, sous les influences ordinaires, exercées à la fois par l'atmosphère et les microbes. Un an après, au mois d'octobre 1887, on a prélevé dans la partie moyenne de la masse un échantillon de quelques kilogrammes. On l'a tamisé au tamis de 5 centimètres, pour séparer les gros morceaux ; on l'a ensuite desséché à l'air pendant huit jours, puis passé au tamis de 1 millimètre.

Nous allons en définir d'abord la composition générale.

Eau. — $17^{gr},0353$ de ce terreau, séchés à 110°, se sont

réduits à 11gr,5133 ; d'où il résulte que ce terreau renfermait 32,4 centièmes d'eau.

Cendres. — 5gr,9250 de terreau (séché à 110°) ont laissé 3gr,2070 de cendres ; c'est-à-dire que le terreau sec perdait 45,9 centièmes de son poids par calcination à l'air.

Carbone. — Il contenait, par kilogramme sec :

Carbone organique 95gr,8,

soit près de quatre fois et demie autant que la terre de nos essais. On a trouvé en outre :

Acide carbonique (des carbonates), dosé avant combustion .... 14gr,5.

Cette dose d'acide carbonique diminue par l'incinération, même ménagée, du terreau. En effet, après cette opération, on n'a plus retrouvé que 8gr,36 d'acide carbonique.

Indiquons toutes les données relatives à ces dosages de carbone et d'acide carbonique, avant et après incinération. Nous donnerons seulement les chiffres d'une analyse, à titre d'exemple.

1gr,220 de matière, desséchée préalablement à 110° et placée dans une nacelle de platine, ont été brûlés dans un courant d'air, en dirigeant les vapeurs sur de l'oxyde de cuivre. On a obtenu 0gr,4364 d'acide carbonique ; soit 0gr,1190 de carbone ; c'est-à-dire 97gr,541 par kilogramme.

La cendre est demeurée dans la nacelle de platine, que l'on a retirée ensuite du tube à combustion. On y a dosé l'acide carbonique, lequel s'élevait à 0gr,0102 : ce qui répond à 2gr,280 de carbone par kilogramme.

Le carbone total contenu dans la matière pesait donc 97,541 + 2,280 = 99gr,821 par kilogramme. Mais il faut en déduire le carbone de l'acide carbonique préexistant. Pour

doser ce dernier, on a opéré sur 10 grammes de terreau humide, puis réduits à 6gr,750 par dessiccation à 110°.

L'acide carbonique a été dosé par le procédé connu, qui consiste à délayer la masse dans l'eau distillée, au sein d'un petit ballon ; puis à introduire dans ce dernier, par une tubulure à robinet, de l'acide chlorhydrique étendu, et à faire passer les gaz dégagés, d'abord dans des tubes dessiccateurs (ponce sulfurique), puis dans de la potasse liquide, enfin sur des morceaux de potasse solide. On complète l'élimination de l'acide carbonique au moyen d'un courant d'air (privé de ce composé), en opérant à froid.

On a obtenu ainsi, avec le poids ci-dessus : 0gr,0981 d'acide carbonique, soit 14gr,51 par kilogramme. Ce poids répond à 3gr,957 de carbone à l'état d'acide carbonique dans le terreau.

En les retranchant des 99gr,821 obtenus par combustion, on obtient 95gr,864, pour le carbone organique du terreau sur lequel nous avons opéré.

Telle est la marche suivie dans notre analyse.

Azote. — L'azote total de ce même terreau a été dosé par la chaux sodée, en opérant sur 5gr,00 de matière humide, soit 3gr,379 de matière sèche : ce qui a fourni un poids d'azote égal à 0gr,0289, soit, pour 1 kilogramme sec :

Azote.............................. 8gr,55,

c'est-à-dire cinq fois autant que la terre précitée, mais moitié moins que la plante étudiée plus haut, laquelle s'était développée dans une terre analogue.

On voit par ces données comment la matière azotée, extraite du sol et concentrée par l'acte de la végétation, y retourne ensuite, pour constituer ou enrichir la terre végétale.

Venons maintenant au dosage de la *potasse* dans le terreau.

La potasse totale a été dosée, après incinération, par le fluorhydrate d'ammoniaque. On a opéré sur 12gr,48 de matière primitive sèche; ce qui a fourni, après traitement convenable, 0gr,7537 de chloroplatinate; soit 0gr,1454 de potasse (KO = 47,1). On en déduit que la matière renfermait :

Pour 1 kilogramme de terreau sec.......... 11gr,65,

soit un tiers de plus que la terre correspondante (8gr,92).

Eau pure. — Or le traitement par l'eau froide (dix fois le poids du terreau, vingt-quatre heures de contact) a fourni, pour 1 kilogramme de terreau sec :

K^2O soluble........................ 2gr,96,

c'est-à-dire le quart seulement de la potasse totale ; mais quarante fois autant que la terre précédente, traitée de la même manière. On voit que l'état de solubilité de la potasse dans le terreau est intermédiaire entre la terre et la plante.

Eau acidulée. — 200 grammes de terreau humide ont été traités par 800 centimètres cubes d'eau et 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième, 20 grammes d'acide réel. Après vingt-quatre heures de digestion à froid, puis lavage avec 400 centimètres cubes d'eau, etc., on a obtenu, pour 1 kilogramme : 5gr,84 de potasse.

On voit que la moitié seulement de la potasse se trouvait dans ce terreau sous une forme immédiatement attaquable par les acides. Observons encore que cette dose est trente fois aussi forte que la dose obtenue avec la terre précédente, traitée de la même manière.

Incinération. — D'autre part, on a incinéré le terreau, en opérant sur 200 grammes, à l'air libre, et on a traité ce

produit d'abord par l'eau froide (vingt-quatre heures) : ce qui a fourni, pour 1 kilogramme sec :

	gr.
K^2O soluble..	0,521
Le résidu, traité par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, pendant vingt-quatre heures, à froid, a fourni, toujours pour 1 kilogramme de terreau sec :	
K^2O..	5,46
Enfin, le deuxième résidu, repris par le même acide au dixième, agissant à froid, pendant vingt heures.	0,49
La somme de la potasse dissoute s'élève ainsi, pour 1 kilogramme de terreau sec, à........	6,46

On voit d'abord que le dosage exact de la potasse ne peut être obtenu directement par l'action de l'eau et des acides ; même après incinération, la moitié de la potasse échappe encore, surtout sous forme de silicates, provenant de la terre qui était mêlée aux résidus de plantes dans le terreau.

La dose enlevée par l'eau acidulée, soit avant ($5^{gr},84$), soit après incinération ($5^{gr},98$), diffère peu.

Mais la dose enlevée par l'eau seule a été beaucoup plus forte ($2^{gr},96$) sur le terreau proprement dit que sur ses cendres ($0^{gr},521$). Cette circonstance est explicable par la réaction de la silice sur le carbonate de potasse, provenant des sels à acides organiques. Elle mérite, nous le répétons, d'être notée, comme propre à établir que la quantité de potasse soluble dans l'eau, même après incinération, ne peut pas servir de mesure à la quantité de potasse qui préexistait sous la forme soluble dans la plante vivante, ou dans le terreau : c'est une véritable rétrogradation, qu'il importe de signaler aux analystes.

L'ensemble de ces expériences est de nature à jeter quelque jour sur le rôle du terreau dans la végétation. Ce terreau ne retenait certes pas la totalité de la potasse soluble contenue dans la plante, une portion ayant été éliminée par l'action

de la pluie; mais il en conservait pourtant une proportion considérable, et très supérieure même à celle que la terre proprement dite pouvait céder immédiatement à l'eau. Sous ce rapport, comme sous celui de la richesse en azote, c'est un véritable engrais complémentaire, à action rapide, intermédiaire entre les engrais minéraux et les engrais organiques proprement dits.

CHAPITRE III

SUR LE DOSAGE DE LA CHAUX DANS LA TERRE, LE TERREAU ET LES PLANTES

En même temps que nous opérions le dosage de la potasse dans la terre, le terreau et les plantes, nous avons exécuté des dosages comparatifs sur la chaux renfermée dans les mêmes matières. Les résultats de ces dosages vont être exposés. Ils tendent à établir que la chaux se distingue profondément de la potasse par son état de combinaison.

En effet, tandis que dans les matières ci-dessus la potasse ne pouvait pas être dosée par l'action,. même extrêmement prolongée, des acides azotique et chlorhydrique concentrés et bouillants, la chaux, au contraire, a pu être isolée facilement et à peu près en totalité par les mêmes réactifs. En d'autres termes, la potasse demeure en majeure partie dans la terre, associée à la silice, sous forme de silicates : l'acide fluorhydrique ou le fluorhydrate d'ammoniaque sont nécessaires pour éliminer cette silice, de façon à rendre praticable le dosage de ces alcalis ; tandis que la chaux ne contracte pas, dans les terres examinées du moins, de combinaisons aussi stables.

Toutefois quelques réserves sont nécessaires ici, au moins en principe. En effet, on pourrait rencontrer des terres se comportant autrement, si elles renfermaient les détritus de roches constituées par des silicates à base de chaux. Il pourrait encore arriver que l'incinération d'une plante, ou d'une

terre riche en silice, transformât une partie de la chaux en silicates calciques, insolubles dans les acides, ainsi que nous l'avons observé dans certains cas pour la potasse. Nous nous bornerons à signaler la possibilité de ces cas pour la chaux; mais jusqu'à présent ils ne se sont pas présentés à nous.

Voici les faits observés :

I. — Terre végétale.

I. Terre végétale définie dans les chapitres précédents (p.36) et renfermant $8^{gr},92$ de potasse par kilogramme, potasse qui réclame l'emploi du fluorhydrate d'ammoniaque pour être dosée.

On a lavé cette terre avec son poids d'eau pure. Celle-ci, étant filtrée et évaporée, a fourni, pour 1 kilogramme (supposé sec) : $0^{gr},0120$ de chaux.

Les traces de chaux que nous venons de signaler comme susceptibles d'entrer en dissolution dans l'eau pure, sont en partie à l'état de bicarbonate et de sulfate. Elles augmenteraient sans doute sous l'influence de nouvelles doses d'eau, opérant avec le concours de l'acide carbonique atmosphérique. Mais nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin ce genre de traitement, la chaux ainsi éliminable ne formant jamais qu'une dose insignifiante de la chaux totale.

II. 200 grammes de cette même terre (supposée sèche) ont été pulvérisés très finement et délayés à froid dans 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième (soit 40 grammes d'acide réel HCl). On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures, à froid; puis on a décanté, lavé à l'eau chaude, filtré, etc.

La liqueur, étant trop riche en chaux, a été fractionnée et

l'on en a pris le dixième. On y a précipité la chaux sous forme d'oxalate, suivant les procédés classiques. Cet oxalate, lavé et séché, a été calciné. Finalement, on a pesé la chaux, sous forme de sulfate absolument blanc.

On a trouvé ainsi, pour 1 kilogramme de terre sèche :

(CaO = 28 grammes)... .... $32^{gr},72$.

III. — On a pris 200 grammes de terre ; on les a délayés dans l'acide azotique concentré et pur (AzO^3H, $1\frac{1}{2}H^2O$) ; puis on a fait bouillir pendant seize heures, jusqu'à absence de vapeur nitreuse. Cela fait, on a étendu d'eau, décanté, filtré, lavé à l'eau bouillante et dosé la chaux dans la liqueur ; ce qui a fourni, toujours pour 1 kilogramme de terre sèche :

CaO................................ $32^{gr},12$.

IV. La matière insoluble dans l'acide azotique et restée sur le filtre a été desséchée, puis reprise et traitée par le fluorhydrate d'ammoniaque, comme pour le dosage de la potasse.

Après élimination de la silice, on a recherché la chaux dans le résidu fixe ; mais on n'en a trouvé que des traces non dosables.

Il résulte de ces expériences que la chaux des terres analysées a été dissoute entièrement par les acides minéraux, et même par l'acide chlorhydrique étendu et froid ; au bout d'une digestion suffisamment prolongée, bien entendu. Ce fait paraît indiquer que la base se trouvait uniquement à l'état de carbonate ou de sulfate, etc. ; en somme, à l'état de sels entièrement décomposables par les acides minéraux.

II. — Terreau.

Ce terreau a été défini plus haut. On l'a traité par l'acide chlorhydrique étendu à froid, pendant vingt-quatre heures, on a lavé, etc.

On a obtenu finalement, pour 1 kilogramme sec :

CaO.... .... $28^{gr},48$.

En faisant bouillir la même terre avec l'acide azotique concentré, pendant quinze heures, jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, on a obtenu, pour 1 kilogramme sec :

$30^{gr},02$.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique a été séché, incinéré, et la cendre traitée par le fluorhydrate d'ammoniaque.

Mais cette opération n'a pas fourni de chaux, en quantité appréciable. Au contraire, la moitié de la potasse seulement ($5^{gr},84$) avait été dissoute au début par l'acide chlorhydrique, dans une opération analogue ; une dose à peu près égale ($5^{gr},81$) ayant été manifestée dans le résidu, par l'incinération et le traitement fluorhydrique.

C'est là une nouvelle preuve de la différence de consitution des composés potassiques et des composés calciques, dans notre terreau.

Au contraire, entre la chaux obtenue par le traitement par 'acide chlorhydrique étendu ($28^{gr},5$) et celle qu'ont fournie es traitements par l'acide azotique concentré, puis par l'acide fluorhydrique ($30^{gr},2$), la différence est minime et peut être négligée sans grave inconvénient. Cependant elle paraît indiquer l'existence d'une petite dose de sel calcaire insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Si nous voulons nous faire une idée exacte de la nature des sels calcaires du terreau, rappelons que cette matière contenait, dans son état primitif : 14gr,5 d'acide carbonique (fixé sous forme de carbonates). Or on est autorisé à supposer que cet acide est combiné entièrement avec la chaux : le poids précité prendrait 18gr,3 de cette base. Il reste donc 10gr,2 de chaux sous d'autres formes.

Or l'acide sulfurique (SO^3), extrait du terreau par le même traitement chlorhydrique à froid, a été trouvé égal à 2gr,149 ; ce qui équivaut à 1gr,50 de chaux. Restent encore 8gr,7 de chaux, qui se trouvent combinés dans le terreau sous des formes différentes. L'acide phosphorique, extrait dans les mêmes conditions (P^2O^5), pesait 5gr,33 et équivalait (pour 3 Ca O) à 6gr,32 de chaux.

Toutes déductions faites, il y avait donc dans ce terreau au moins 2gr,4 de chaux, renfermée sous la forme de sels organiques insolubles, quoique décomposables par l'acide chlorhydrique étendu.

Résumons le tableau de cette répartition :

Chaux, pour 1 kilogramme de terreau séché à 110° :

	gr.
Sous forme de carbonate.	18,3
» de sulfate.	1,5
» de phosphate.	6,3
» de sels organiques insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.	2,4
» de sels insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu.	1,7
Total.	30,2

III. — Plante vivante.

Nous avons exécuté des dosages analogues sur la mercuriale (*Mercurialis annua*), choisie comme terme de compa-

raison ; la plante s'est développée dans la même terre que ci-dessus. Elle a été récoltée le 21 octobre 1887.

En faisant digérer la plante coupée en morceaux dans l'acide chlorhydrique au centième, pendant vingt-quatre heures et à froid, on a trouvé, pour 1 kilogramme séché à 110° :

CaO................................ 29gr,3.

En faisant bouillir pendant quinze heures avec de l'acide azotique concentré, on a obtenu :

CaO................................ 33gr,5.

Enfin, en incinérant et dosant ensuite la chaux totale, après élimination de la silice au moyen du fluorhydrate d'ammoniaque :

CaO................................ 34gr,6.

Ce dernier nombre ne peut guère être regardé comme distinct du précédent ; surtout si l'on envisage la difficulté d'opérer sur des échantillons absolument identiques. Au contraire, il y a une différence sensible entre la chaux extraite par l'acide chlorhydrique étendu et froid et la chaux extraite par l'action prolongée de l'acide azotique bouillant.

Quoique les deux nombres observés diffèrent en somme assez peu, il est digne d'intérêt que cette différence n'existait pas pour la terre (p. 65) ; elle était déjà sensible pour le terreau (p. 66), quoique minime. Mais, avec la plante, elle est trop notable pour être négligée. Ceci indique que la plante renfermait des sels calcaires difficiles à décomposer par l'acide chlorhydrique étendu et froid (oxalate ?). Toutefois il est probable que l'acide bouillant en aurait eu raison.

Si nous examinons de plus près la nature des sels cal-

caires, nous observerons que la mercuriale ne contenait, comme la plupart des plantes, que des doses extrêmement faibles de carbonates. Mais elle a fourni, par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, dans l'expérience précédente :

Acide sulfurique.	SO^3 = 7,08 gr.; équiv. à chaux (Ca O)..	4,9 gr.
Acide phosphor..	P^2O^5 = 6,79; équiv. à chaux (3 Ca O)..	8,1
	Total................	13,0

Or la chaux extraite par l'acide chlorhydrique montait à 29gr,3, et la chaux totale à 34gr,6. On voit que plus des deux tiers de la chaux se trouvaient dans la plante sous forme de sels organiques insolubles, tels que les oxalates sans doute. Néanmoins, d'après nos essais, il y en avait d'autres aussi, dont la nature n'est pas exactement connue.

L'ensemble de ces résultats fournit des données nouvelles pour la connaissance de la constitution chimique des tissus végétaux, du terreau et de la terre végétale.

CHAPITRE IV

SUR LES ÉTATS DU SOUFRE DANS LES PLANTES, LA TERRE ET LE TERREAU, ET SUR SON DOSAGE

En poursuivant nos études sur la formation des principes organiques dans les végétaux et sur l'origine des éléments constitutifs de ces principes, nous avons été conduits à étudier non seulement l'état du potassium et de l'azote, mais aussi celui des autres éléments essentiels. Nous nous proposons de présenter nos observations sur le soufre et le phosphore, spécialement sur le dosage de ces éléments dans les plantes, dans la terre et dans le terreau. Ce sont là des questions capitales pour la Physiologie végétale et pour l'Agriculture; notamment en ce qui touche la répartition des principes reproducteurs et la détermination des engrais complémentaires. Nous allons commencer par le soufre.

Pour doser le soufre dans les produits agricoles, il est nécessaire de tenir compte des formes multiples sous lesquelles ce soufre peut y être enfermé. En effet, le soufre peut être contenu dans les plantes et dans les terres sous des formes diverses et utiles à connaître, au point de vue de son rôle physiologique comme de son dosage, à savoir :

1° Sous forme de sulfates, directement précipitables à l'état de sulfate de baryte;

2° Sous la forme de composés éthérés, comparables aux éthylsulfates et aux glycérisulfates, et non précipitables directement par les sels de baryte. Cependant ils se recon-

naissent parce qu'ils sont scindables par hydratation, sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis étendus, en régénérant le soufre à l'état de sulfates. L'oxydation de ces composés ramène également avec facilité le soufre à la forme de sulfates ;

3° Sous la forme de composés minéraux oxydables, tels que les sulfures, sulfites, hyposulfites et sels divers des acides du soufre, transformables en sulfates par voie humide et à chaud, en recourant à l'action prolongée et énergique des agents oxydants, tels que l'acide azotique. Certains de ces composés, les sulfures en particulier, voire même le soufre libre, existent dans quelques sols ;

4° Sous la forme de composés organiques, tels que la taurine, la cystine, les acides sulfoconjugués (sulfonés) et l'albumine ; composés dont le soufre n'est pas transformable complètement en acide sulfurique par voie humide, même avec le concours des agents oxydants les plus énergiques ; du moins dans les conditions ordinaires de pression et de durée de réaction.

Or le soufre, nécessaire à la constitution des végétaux et qui doit leur être fourni, peut l'être sous les différentes formes qui précèdent.

Procédé d'analyse.

Indiquons d'abord la méthode générale que nous avons suivie pour obtenir le soufre total des plantes, terres et terreaux, avec sécurité absolue ; méthode qui s'applique également au dosage exact du phosphore, dosage si difficile et si délicat par les procédés ordinaires d'incinération. Cette méthode a été donnée par moi, il y a trente ans, dans mes recherches sur les corps gras, où j'avais rencontré

l'analyse de composés sulfurés et phosphorés complexes : il paraît utile de la reproduire ici avec quelque détail. Elle consiste à brûler le produit (végétal, terreau, terre, etc.), après l'avoir desséché préalablement à 100°. On le brûle dans un courant d'air, puis d'oxygène, et l'on dirige les vapeurs résultantes sur une longue colonne de carbonate de potasse ou de soude, pur et anhydre.

La matière est contenue dans une longue nacelle de platine, faite avec une feuille repliée de ce métal.

On opère dans un tube de verre dur, à une température voisine du rouge, quoique insuffisante pour fondre le carbonate alcalin et même pour déterminer sa réaction au contact sur le verre du tube. Ce point est tout à fait essentiel.

On vérifie d'ailleurs par une épreuve à blanc, faite sur le même lot de tubes, qu'il ne se produit pas de sulfate dans les mêmes conditions; certains échantillons de tubes étant susceptibles d'en fournir, et certains carbonates contenant des produits sulfurés. Si l'on conservait quelque crainte à l'égard de l'attaque du verre par le carbonate alcalin, on pourrait disposer celui-ci dans une suite de longues nacelles de platine, de façon à éviter absolument son contact avec le verre. Mais alors l'opération doit être conduite avec beaucoup plus de lenteur et de précaution, afin d'éviter qu'une portion des vapeurs pyrogénées n'échappe à l'action du carbonate alcalin.

Pour obtenir le dernier sel dans un état convenable à ce genre d'analyses, on peut se servir avec avantage des bicarbonates très purs, que le commerce fournit avec abondance. En les chauffant avec ménagement dans un grand creuset d'argent, sans les fondre pourtant, on obtient aisément une provision de carbonate de potasse pur et anhydre, ou de carbonate de soude pur et anhydre, l'un et l'autre sous une

forme poreuse très convenable : provision que l'on garde dans des flacons bien clos. On en vérifie la pureté, soit en en chauffant au rouge 25 à 30 grammes, dans un tube de verre dur, pareil à celui des analyses, au sein d'un courant d'oxygène ; soit en mélangeant ce même poids intimement avec quelques grammes de chlorate de potasse et projetant le mélange dans un creuset de platine chauffé au rouge. On ne doit pas obtenir la plus légère trace de sulfate, après l'une ou l'autre opération ; cette épreuve est essentielle.

Ceci posé, on exécute la combustion de la plante ou de la terre, conformément à ce qui a été dit plus haut.

Quand le produit organique a brûlé complètement, on prolonge le courant d'oxygène encore quelque temps, en maintenant une température voisine du rouge ; de façon à transformer en sulfates les sels alcalins sulfurés, formés tout d'abord sous l'influence du carbonate alcalin. Cela fait, on laisse refroidir le tube ; on en dissout le contenu dans une grande quantité d'eau ; on acidule par l'acide chlorhydrique (1) et l'on précipite par le chlorure de baryum ; ce qui fournit du sulfate de baryte.

On obtient ainsi le soufre total, avec plus de certitude que par toute autre méthode.

Après séparation du sulfate de baryte, on peut séparer le phosphore à l'état de combinaison phosphomolybdique, transformable ultérieurement en phosphate ammoniacomagnésien. La séparation du phosphore peut aussi être faite, du premier coup, sur un échantillon spécial, sans avoir séparé préalablement l'acide sulfurique : ce qui exige un moindre volume de liqueur.

(1) Si les cendres sont siliceuses, il convient d'évaporer à sec la liqueur acide, puis de reprendre par l'eau acidulée, avant de précipiter les sulfates.



Ce procédé, fort simple à mettre en pratique, évite les pertes de soufre, de phosphore, auxquelles on est exposé dans les incinérations faites à l'air libre. Je reviendrai plus loin sur ce point, dans un chapitre spécial. Il donne lieu, d'ailleurs, à une oxydation totale : avantage que l'acide azotique et les oxydants opérant par voie humide ne permettent pas toujours de réaliser, même par une action très prolongée.

Voici les résultats de nos expériences.

I. — Terre.

I. Pour isoler autant que possible les sulfates préexistants, on a traité la terre par l'acide chlorhydrique au centième, en employant 500 centimètres cubes de cet acide pour 100 grammes de terre. Après digestion de vingt-quatre heures à froid, on a chauffé pendant quatre heures à l'ébullition, puis filtré, lavé par lixiviation avec une dose d'eau froide à peu près égale à la précédente (500 centimètres cubes), et on a précipité la liqueur claire par le chlorure de baryum. Au bout de quarante-huit heures de repos, le précipité a été recueilli, lavé, chauffé au rouge et pesé.

On avait opéré sur 50 grammes de terre sèche ; ce qui a fourni $0^{gr},0662$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0091$ de soufre. Ces chiffres répondent, pour 1 kilogramme de terre supposée sèche (à 110°), au nombre que voici :

Soufre.......................... $0^{gr},182$.

Le nombre précédent doit mesurer, ou peu s'en faut, les sulfates préexistants, lesquels consistent principalement en sulfate de chaux : c'est la présence de ce sel qui réclame l'emploi de l'acide chlorhydrique.

II. La même terre a été mise en digestion, au sein d'un

ballon, dans un excès d'acide azotique pur, et le tout porté à l'ébullition, pendant quinze heures : période après laquelle il ne se produit plus de dégagement sensible de vapeur nitreuse. Au bout de ce temps, on a étendu avec de l'eau et l'on a précipité le soufre oxydé, sous la forme de sulfate de baryte, etc.

On a opéré sur 50 grammes de terre sèche : ce qui a fourni 0^{gr},0772 de sulfate de baryte, c'est-à-dire 0^{gr},0106 de soufre. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre sèche :

Soufre.............................. 0^{gr},212.

Ce chiffre est un peu plus fort que le précédent, ainsi qu'on devait le prévoir ; car le nombre obtenu mesure à la fois les sulfates préexistants, les composés d'ordre éthéré qui dérivent de l'acide sulfurique, et les composés sulfurés, minéraux ou organiques, oxydables sans trop de difficulté.

On voit par ces données que les sulfates préexistants formaient dans la terre examinée la dose principale, pour l'ensemble de ces derniers ordres de composés.

Mais le soufre ainsi décelé est fort inférieur en poids au soufre total de la terre. En effet, cette même terre, étant brûlée dans un courant d'oxygène sec, et les vapeurs dirigées sur une colonne de carbonate de soude, etc., on a obtenu définitivement, avec 10^{gr},35 de terre sèche : 0^{gr},1066 de sulfate de baryte, c'est-à-dire 0^{gr},0146 de soufre.

Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre sèche :

Soufre.............................. 1^{gr},411.

c'est-à-dire près de sept fois autant que par l'oxydation par voie humide, dans les conditions ci-dessus.

Cette dose considérable de soufre répond, en partie du

moins, aux dérivés des principes albuminoïdes. Cependant ceux-ci ne suffisent pas à en expliquer la formation ; car le soufre de la terre examinée présente un poids (1gr,411) à peu près égal à celui de l'azote qu'elle renferme (1gr,71) ; tandis que le soufre d'un corps albuminoïde n'est qu'une fraction minime de son azote.

Le soufre existe donc dans la terre à l'état de composés organiques d'un caractère tout à fait spécial.

Ces doses, tant absolues que relatives, varient, comme on pouvait le prévoir, d'une terre à l'autre, en raison de la présence du sulfate de chaux. Voici quelques données à cet égard.

Dans des essais récents, exécutés sur le sol même au sein duquel nous cultivions les plantes destinées aux dosages que nous avons signalés dans le Mémoire précédent, nous avons trouvé, pour 1 kilogramme de terre sèche, renfermant 2gr,356 d'azote, c'est-à-dire se rapprochant d'un terreau :

	gr.
Soufre total	0,372
Soufre des sulfates	0,169

Le rapport entre le soufre organique et le soufre minéral est ici voisin de l'unité.

Les composés organiques sulfurés que la terre renferme sont fort stables, et le soufre ne saurait y être dosé, à moins d'une destruction totale. Nous avons déjà montré que l'action, même prolongée, de l'acide azotique bouillant, est impuissante à le changer entièrement en acide sulfurique. Le chlore, même avec le concours des alcalis, n'est pas plus efficace. Pour nous en assurer, nous avons délayé la terre dans une solution aqueuse de potasse au dixième, en employant 5 à 6 parties de potasse pour 1 partie de terre, et nous avons dirigé dans la masse un courant de chlore gazeux.

Cet élément, agissant ainsi sur la terre précédente en présence de la potasse, a fourni, à froid, pour 1 kilogramme :

Soufre des sulfates 0gr,178,

c'est-à-dire à peine au delà du poids (0,169) des sulfates préexistants.

Même en opérant à chaud, on a trouvé seulement :

Soufre des sulfates 0gr,258,

un tiers du soufre total ayant résisté à l'oxydation dans ces conditions.

Les composés sulfurés dont il s'agit sont d'ailleurs solubles presque en totalité dans la potasse étendue et bouillante. Car on a obtenu ainsi :

	gr.
Soufre dans la partie soluble............	0,357
Soufre dans la partie insoluble.........	0,023
	0,380

Ces dosages ont été faits en évaporant à sec et desséchant à 110° le produit de la réaction de la potasse, puis en le mélangeant avec cinq fois son poids d'azotate de potasse, et en projetant le mélange dans un creuset chauffé au rouge. On reprend par l'eau et l'on dose les sulfates, par les procédés ordinaires.

Le nombre 0,380, obtenu par cette dose, ne s'écarte pas sensiblement du chiffre 0,372 indiqué plus haut.

Remarquons encore que l'action de la potasse étendue, soit à froid, soit à chaud, paraît incapable de décomposer entièrement le sulfate de chaux. En effet, si l'on délaye la terre dans une solution de potasse au dixième, et si on laisse digérer pendant vingt-quatre heures, la liqueur, filtrée après cette réaction, a fourni seulement :

	gr.
Soufre des sulfates, après potasse, à froid......	0,114
Soufre des sulfates, après potasse, à chaud......	0,139

tandis que le soufre total des sulfates réels contenus dans cette même terre, tels qu'ils sont susceptibles d'être extraits par l'acide chlorhydrique étendu, s'élevait à $0^{gr},169$.

Un des points les plus intéressants, dans cette recherche, c'est la détermination des rapports entre le carbone organique, l'azote organique et le soufre organique, tant dans la terre que dans les végétaux.

Lors de l'analyse de la terre qui fait l'objet de notre étude présente, nous avons trouvé, pour 1 kilogramme (sec):

		gr.
Soufre organique	0,372 — 0,169 =	0,203
Azote organique		2,359

Le rapport pondéral de ces deux éléments est celui de 1 : 12 environ ; soit 8,7 centièmes.

C'est l'une des terres les plus pauvres en soufre organique, que nous ayons observées. Dans une autre terre, en effet, nous avons trouvé, pour 1 kilogramme sec :

	gr.
Soufre total	1,17
Soufre organique	0,61

Le soufre organique formait ici la moitié du soufre total.

Nous avons signalé plus haut une terre bien plus pauvre en sulfates ($0^{gr},18$), et plus riche en soufre organique ($1^{gr},23$).

Pour achever de caractériser la terre ci-dessus (soufre organique : $0^{gr},61$), nous dirons qu'elle renfermait:

Azote .... $1^{gr},67$.

Entre le soufre organique et l'azote le rapport pondéral est ici le suivant : 36,5 centièmes (1).

Cette terre était quatre fois plus riche en soufre organique

(1) Dans ces comparaisons, il s'agit de terres n'ayant pas reçu d'engrais depuis quelque temps, et exemptes surtout d'engrais sulfatés.

que la terre citée auparavant. Ajoutons, pour achever de la caractériser, qu'elle contenait par kilogramme :

Carbone organique.................. $19^{gr},1$.

Ces chiffres ont de l'importance, si on les compare avec la composition des principes albuminoïdes, et avec celle des matières animales, d'une façon plus générale.

En effet, les principes albuminoïdes renferment pour la plupart du soufre, en même temps que de l'azote. La proportion relative entre les poids de ces deux éléments, dans l'albumine et la fibrine, est de 10 à 11 centièmes du poids de l'azote.

Elle s'élève à 20 centièmes dans les matières cornées.

Dans l'ensemble des organismes animaux, analysés autrefois en bloc par Bidder et Schmidt, le rapport pondéral entre le soufre et l'azote était de 7 centièmes.

Or le nombre relatif observé avec la première des terres citées plus haut (8,7 centièmes) serait du même ordre de grandeur ; tandis que la seconde terre est relativement bien plus riche en soufre organique (36,5 centièmes).

Mais ce mode de comparaison ne donne pas une idée suffisante de la question. En effet, dans les terres végétales le rapport pondéral du carbone organique à l'azote est absolument différent de celui des principes albuminoïdes et des organismes animaux.

C'est ce qu'il est facile de comprendre, les débris végétaux, qui forment la masse principale de la matière organique du sol, étant bien plus pauvres en azote que les débris animaux : il en résulte que le rapport pondéral de l'azote au carbone organique est beaucoup plus faible. Pour préciser, la dernière des terres précédentes renfermant $19^{gr},1$ de carbone pur, 1,69 d'azote, le rapport en poids de l'azote au carbone dans cette terre était 1 : 11,6 ; c'est-à-dire quatre fois aussi faible

que dans les principes albuminoïdes. Si l'on oppose à ce rapport celui du soufre à l'azote, on remarquera que dans la terre où le rapport pondéral du soufre à l'azote est représenté par 8,6 centièmes, le soufre pourrait, à la rigueur, être contenu tout entier sous forme de principes albuminoïdes, ou de leurs dérivés immédiats ; tandis que, dans une terre où le rapport du soufre organique à l'azote monte à 36,5 centièmes, il s'agit évidemment de composés sulfurés d'un caractère tout différent. Ce sont là des données d'une grande importance, aussi bien pour les théories de physiologie végétale que pour les pratiques d'agriculture.

II. — Terreau.

Il a été préparé comme il a été dit plus haut dans ce volume. On a obtenu, en suivant la même marche que ci-dessus, et en pesant le produit final à l'état de sulfate de baryte, pour 1 kilogramme de terreau sec (à 100°) :

I. Acide chlrhoydrique étendu, à froid ; puis quatre heures à l'ébullition, etc. On opère sur 40 grammes de matière humide, soit 27gr,03 de matière sèche (à 110°), ce qui fournit 0gr,1693 de sulfate de baryte ; c'est-à-dire 0gr,0232 de soufre. Soit, pour 1 kilogramme de terreau sec.....	S = 0gr,860
II. Acide azotique pur et bouillant, après quinze heures d'ébullition. On opère sur 20 grammes de terreau humide, soit 13gr,516 sec. On a obtenu 0gr,1992 de sulfate de baryte, c'est-à-dire 0gr,0273 de soufre. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terreau sec........	S = 2gr,0213
III. Oxygène et carbonate alcalin, au rouge. On a opéré sur 5gr,65 de matière sèche ; ce qui a fourni 0gr,2534 de sulfate de baryte, c'est-à-dire 0gr,0348 de soufre. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terreau sec..............	S = 6gr,156

On voit que ce terreau est quatre fois plus riche en soufre que la terre végétale ci-dessus, à la formation de laquelle il est destiné à concourir.

On remarquera que les sulfates préexistants, ou réputés tels (isolés par l'acide chlorhydrique étendu), sont cinq fois aussi

abondants dans ce terreau que dans la terre correspondante. Cependant ils ne renferment dans le terreau que la moitié du soufre transformable en sulfates à l'aide d'une oxydation opérée par voie humide ; tandis qu'ils en représentent la presque totalité dans la terre : ils se rapprochent, sous ce rapport, du soufre contenu dans la plante, ainsi qu'il va être dit. Enfin, le soufre transformable par voie humide en sulfates à l'aide des agents d'oxydation ne représentait que le tiers du soufre total contenu dans le terreau.

III. — Plante.

Mercuriale, récoltée en octobre 1887. On a cru nécessaire d'opérer sur deux échantillons différents, afin de prendre une idée des variations que le soufre peut présenter dans les conditions de la végétation.

Premier échantillon. — On a obtenu :

I. Par l'acide chlorhydrique étendu, à froid, puis quatre heures à l'ébullition, etc., sous forme de sulfates. On a opéré sur 20 grammes de matière sèche (110°), ce qui a fourni : 0gr,4431 de sulfate de baryte; c'est-à-dire 0gr,0608 de soufre. Cela fait pour 1 kilogramme sec................. S = 3gr,040

II. Par l'oxygène et le carbonate de soude au rouge. On a opéré sur 2gr,50 de matière sèche; ce qui a fourni 0gr,1963 de sulfate de baryte, représentant 0gr,0209 de soufre. Cela fait, pour 1 kilogramme de terre sèche... .... S = 10gr,768

Deuxième échantillon, recueilli dans un autre endroit du terrain où le sol était plus pauvre en azote et plus argileux :

I. Par l'acide chlorhydrique au centième, à froid, puis quatre heures à l'ébullition, etc., sous forme de sulfate. On a opéré sur 20 grammes de matière séchée à 110°. On a obtenu : 0gr,4129 de sulfate de baryte ; c'est-à-dire 0gr,0567 de soufre. Ce qui fait pour 1 kilogramme de matière sèche. S = 2gr,835

II. Par l'acide azotique pur et bouillant (quinze heures d'ébullition, etc.). On a opéré sur 20 grammes de matière séchée à 110°. On a obtenu 0gr,6635 de sulfate de baryte ; c'est-à-dire 0gr,0911 de soufre. Ce qui fait pour 1 kilogramme de matière sèche................................ .... S = 4gr,55

Ce chiffre est à peu près double du précédent, précisément comme dans le terreau.

III. Par l'oxygène et le carbonate de soude, au rouge. On a opéré sur 5 grammes de matière séchée à 110°. On a obtenu 0gr,2400 de sulfate de baryte; c'est-à-dire 0gr,0329 de soufre. Ce qui fait pour 1 kilogr. de matière sèche... S = 6gr,580

Ce chiffre à son tour est une fois et demie aussi fort que le précédent. On voit que l'écart entre les quantités de soufre qui se trouvent sous différentes formes va en diminuant, à mesure que l'on passe de la terre, d'abord au terreau, puis à la plante.

En tout cas, ces divers résultats établissent que le soufre préexistant sous forme d'acide sulfurique, ou engagé dans des composés susceptibles de régénérer facilement cet acide, soit dans la terre ou dans le terreau, soit dans la plante, n'est qu'une fraction du soufre total.

On voit encore que l'acide azotique, même par une réaction prolongée opérée avec l'acide pur et bouillant, ne fournit également qu'une fraction, plus forte à la vérité, du soufre total. Cette fraction, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, est moindre avec la terre (un septième environ) qu'avec le terreau (un tiers) et avec la plante (un tiers ou un peu plus).

Il existe donc dans la terre, aussi bien que dans le terreau et dans la plante, des principes organiques sulfurés très stables, qui résistent même aux agents énergiques d'oxydation par voie humide, et que l'action de la chaleur rouge et de l'oxygène, avec le concours des alcalis, permet seule d'oxyder complètement.

CHAPITRE V

SUR LES ÉTATS DU PHOSPHORE DANS LA TERRE, LE TERREAU ET LES PLANTES, ET SUR SON DOSAGE

Le phosphore peut exister dans les produits agricoles :

1° Sous la forme de *phosphates*, les uns solubles dans l'eau, les autres insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides minéraux étendus, tels que les phosphates de chaux, de magnésie, etc. ; tous précipitables d'ailleurs, par les artifices ordinaires de l'analyse, dans l'état final de phosphate ammoniacomagnésien.

2° Sous la forme de *composés éthérés*, comparables aux phosphoglycérates et à l'acide glucosophosphorique signalé autrefois par l'un de nous. Ces composés sont scindables par hydratation, sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis étendus, en régénérant le phosphore à l'état d'acide phosphorique.

3° Sous la forme de *composés minéraux*, de l'ordre des phosphites et hypophosphites, etc. Ces composés sont transformables en phosphates par voie humide et à chaud, sous l'influence de l'action prolongée et énergique des agents oxydants, tels que l'acide azotique.

4° Sous la forme de *composés organiques*, de l'ordre de l'oxyde de triéthylphosphine, des combinaisons phénylphosphorées, de l'acide cérébrique, etc. Ces composés sont très difficilement transformables par les oxydants en acide phosphorique, lorsqu'on se borne à la voie humide.

Nous avons indiqué plus haut comment on peut, dans tous les cas, ramener le phosphore à l'état final d'acide phosphorique, en faisant intervenir, vers le rouge, l'oxygène et les carbonates alcalins.

Au contraire, le dosage par incinération ne fournit pas de résultats exacts, comme je l'établirai plus loin.

Voici les nombres de nos expériences :

I. — Terre.

1° 100 grammes de terre sèche ont été traités à froid par 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au centième, etc. On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures ; puis on a filtré et lavé avec 200 grammes d'eau froide, sans faire intervenir ni acide azotique, ni agent oxydant. On a séparé ensuite l'acide phosphorique par la méthode de l'acide molybdique, etc. On a obtenu finalement :

Pyrophosphate de magnésie, $0^{gr},0479$, c'est-à-dire phosphore : $0^{gr},0134$.

Cela fait, pour 1 kilogramme de terre sèche :

$$P = 0^{gr},134.$$

2° Une autre expérience, faite avec l'acide chlorhydrique au dixième, a été exécutée à chaud, sur 200 grammes de terre desséchée. Après traitement, on a ramené la liqueur à 300 centimètres cubes et l'on a pris 120 centimètres cubes de cette liqueur, etc. On a obtenu avec cette proportion : $0^{gr},1205$ de pyrophosphate magnésien, c'est-à-dire $0^{gr},0337$ de phosphore.

Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre séchée (à 110°) :

$$P = 0^{gr},407,$$

chiffre triple du précédent.

Cette expérience tend à établir dans la terre l'existence de certains acides, analogues aux acides éthylphosphoriques.

3° L'oxydation par l'acide azotique pur et bouillant, pendant seize heures, a été employée comparativement.

On a opéré sur 400 grammes de terre sèche, après attaque, dilution, filtration, évaporation, etc. On a ramené le volume de la liqueur à 1 litre et l'on en a pris 100 centimètres cubes. On a obtenu finalement : $0^{gr},0882$ de pyrophosphate magnésien, soit $0^{gr},0246$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terre séchée à 110° :

$$P = 0^{gr},615,$$

chiffre supérieur de moitié au précédent.

4° Enfin l'oxydation par l'oxygène au rouge, avec le concours du carbonate de soude, a fourni, avec $10^{gr},35$ de terre sèche, $0^{gr},0239$ de pyrophosphate magnésien, soit $0^{gr},00683$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1 kilogramme :

$$P = 0^{gr},641,$$

chiffre supérieur à celui qu'a fourni l'oxydation prolongée au moyen de l'acide azotique.

D'après ces nombres, le phosphore total dans la terre examinée n'a été obtenu dans l'analyse que par la destruction complète opérée au rouge, avec le concours de l'oxygène et du carbonate alcalin. La proportion en est fort supérieure à celle du phosphore contenu dans l'acide phosphorique préexistant. L'acide azotique, après seize heures d'ébullition, n'avait donc pas complètement oxydé les composés phosphorés. Cependant il n'était pas fort loin du but, et une action encore plus prolongée l'aurait peut-être atteint.

Rappelons pour mémoire que cette terre renfermait, pour 1 kilogramme (sec) :

	gr.
Az	1,71
C organique	23,0
K^2O	8,92
Na^2O	4,18
CaO	33,2
S	1,418
P	0,641

II. — Terreau.

1° 20 grammes de terreau humide, représentant 13gr,516 de matière séchée à 110°, ont été traités par l'acide chlorhydrique au dixième et à froid, etc. ; ce qui a fourni, sous forme de pyrophosphate magnésien, 0gr,1127 ; soit 0gr,0314 de phosphore. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de terreau sec :

$$P = 2^{gr},328.$$

Un autre essai a donné P = 2gr,26.

2° 25 grammes de terreau humide, c'est-à-dire 16gr,895 de terreau sec, ont été traités par l'acide azotique pur et bouillant, pendant quinze heures, etc. On a obtenu finalement : pyrophosphate magnésien : 0gr,1867, c'est-à-dire phosphore : 0gr,0521. Ce qui fait pour 1 kilogramme de matière sèche :

$$P = 3^{gr},085.$$

3° Par l'oxygène et le carbonate alcalin au rouge.

On a opéré sur 5gr,65 de terreau sec. On a obtenu finalement : 0gr,0620 de pyrophosphate magnésien ; soit 0gr,0173 de phosphore. Ce qui fait, pour 1 kilogramme de matière sèche :

$$P = 3^{gr},091.$$

Ce terreau est cinq fois aussi riche en phosphore que la

terre ci-dessus. L'acide phosphorique y est particulièrement abondant; mais il renferme seulement les trois quarts du phosphore total. Enfin l'acide azotique bouillant a fourni par voie humide la totalité du phosphore. Mais ce résultat doit être regardé comme exceptionnel.

Rappelons ici que ce terreau renfermait, pour 1 kilogramme (sec):

	gr.
Az	8,553
C organique	95,9
K O	11,65
Ca O	30,24
S	6,156
P	3,091

III. — Plante. — Mercuriale.

Premier échantillon (le plus riche en soufre, soit : 10^{gr},768). En opérant sur 25 grammes de matière sèche:

1° Par l'acide chlorhydrique au dixième, à froid, on a obtenu, tout calcul fait (pour 1 kilogramme de matière séchée à 110°), sous forme d'acide phosphorique supposé préexistant:

$$P = 1^{gr},668.$$

Un autre essai a fourni 1^{gr},760.

2° Par l'oxygène et le carbonate de soude au rouge, en opérant sur 2^{gr},50 de matière sèche, on a obtenu : pyrophosphate magnésien, 0^{gr},0253, c'est-à-dire phosphore : 0^{gr},00703. Ce qui fait par kilogramme:

$$P = 2^{gr},812.$$

Deuxième échantillon (le plus pauvre en soufre, soit 6^{gr},580).

1° On a traité par 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au centième, à froid, 10 grammes de matière sèche à 110°, etc.; ce qui a fourni 0^{gr},1062 de pyrophosphate magné-

sien, c'est-à-dire $0^{gr},02965$ de phosphore. Soit, pour 1 kilogramme de matière sèche, sous forme d'acide phosphorique :

$$P = 2^{gr},965.$$

2° Par l'acide azotique pur et bouillant, en opérant sur 10 grammes de matière sèche, après 15 heures d'ébullition, etc., on a obtenu : pyrophosphate magnésien : $0^{gr},1503$, c'est-à-dire phosphore $0^{gr},04154$. Soit, pour 1 kilogramme sec :

$$P = 4^{gr},154.$$

3° Enfin par l'oxygène et le carbonate de soude au rouge, en opérant sur 5 grammes de matière sèche, on a obtenu : pyrophosphate magnésien : $0^{gr},0975$, c'est-à-dire phosphore : $0^{gr},0272$. Soit, pour 1 kilogramme sec :

$$P = 5^{gr},440.$$

La richesse relative de cette plante en phosphore dépend sans doute de l'âge plus ou moins avancé de ses tissus. En tous cas, le dernier échantillon est près de deux fois aussi riche que le terreau : neuf fois autant que la terre. La dose relative d'acide phosphorique préexistant y est plus forte que dans la terre, mais comparable à celle du terreau. En somme cette plante renfermait pour 1 kilogramme sec :

Azote	19,35
Carbone, environ	440,0
K^2O	27,9
Ca O	34,68
S	6,584
P	5,440

On voit par ces expériences que le soufre et le phosphore, aussi bien que l'azote, existent dans la terre, le terreau et la plante sous des formes multiples, et que ces éléments

ne peuvent être dosés avec sécurité que par une destruction totale, opérée avec des acides; on voit aussi comment on peut y réussir, en évitant toute déperdition résultant de la volatilisation des éléments, ou de leurs combinaisons.

CHAPITRE VI

REMARQUES SUR LE DOSAGE DU SOUFRE ET DU PHOSPHORE PAR DIVERSES MÉTHODES, NOTAMMENT PAR INCINÉRATION

Avant d'aller plus loin et pour fixer définitivement l'opinion des chimistes sur les méthodes de dosage du soufre et du phosphore, il paraît utile de les soumettre à un nouveau contrôle, en dosant comparativement le phosphore et le soufre dans les cendres des végétaux; le procédé de dosage par incinération étant employé par divers expérimentateurs. Je montrerai, par des analyses complètes, les causes de son inexactitude.

En effet, voici les résultats observés sur une Graminée, le *Cynosurus cristatus* (Cretelle vulgaire) : regain récolté le 6 août 1898.

Le calcul est rapporté, pour chaque portion de la plante, à 1 kilogramme de matière séchée à 110°.

I. — *Phosphore* : P = 31.

	Par $CO^3Na + O$.	Par macération dans AzO^3H froid et dilué.	Par incinération très ménagée.
Racines	2,2	0,4	1,4
Tiges	3,8	1,8	2,0
Feuilles	4,4	2,8	4,0
Épis	2,5	1,7	2,4

La première colonne indique le poids du phosphore total, existant sous des formes diverses dans chaque portion de la

plante ; la deuxième colonne est relative à un dosage fait à froid avec un acide étendu : elle peut être regardée comme se rapportant à l'acide phosphorique préexistant, ou facilement régénérable par hydratation. Cet acide a été précipité d'abord à l'état de sel ferrique, redissous dans l'acide azotique étendu, reprécipité par le molybdate, puis transformé en phosphate ammoniacomagnésien, et ce dernier calciné. On voit que la troisième colonne, par incinération, fournit des chiffres trop faibles, précisément comme l'ébullition, même très prolongée, avec l'acide azotique concentré.

La différence est attribuable, en partie, à ce que l'acide phosphorique aurait formé, pendant la calcination, avec l'acide silicique, un composé insoluble dans l'acide azotique étendu. En effet, en opérant avec les cendres de blé, la matière insoluble dans un tel acide a été refondue avec la potasse, redissoute dans l'acide étendu et évaporée à sec, pour séparer la silice : puis on a repris par l'acide ; on a précipité le phosphore à l'état de phosphomolybdate, ce dernier a été dissous dans l'ammoniaque et précipité finalement à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. On a ainsi obtenu, pour 25 grammes de feuilles sèches : $0^{gr},0079$ pyrophosphate magnésien, soit pour 1 kilogramme de matière sèche : $0^{gr},089$; valeur très faible par rapport aux chiffres ci-dessus.

II. — *Soufre* : S = 32.

	Par $CO^3Na + O$.	Par macération dans H Cl froid et étendu.	Par incinération ménagée.
Racines.............	0,80	0,40	0,27
Feuilles.............	2,8	1,4	1,6
Épis................	3,1	0,7	1,1

La première colonne indique le soufre total, existant sous diverses formes dans la plante ;

La deuxième colonne se rapporte à l'acide sulfurique, préexistant, ou facilement régénérable par hydratation;

On voit que la troisième colonne fournit des chiffres trop faibles, aussi bien que l'ébullition, même très prolongée, avec l'acide azotique concentré.

Les seuls chiffres exacts sont ceux que l'on obtient par une oxydation suffisamment lente, effectuée à haute température, à l'aide de l'oxygène libre et d'une longue colonne de carbonate alcalin.

On peut aussi réaliser cette combustion, en opérant dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, par exemple, ainsi que je l'ai vérifié. Mais il est difficile de brûler ainsi des poids considérables de matière; ce qu'il est cependant nécessaire de faire pour doser quelques millièmes de soufre ou de phosphore.

J'ai également eu recours au mélange des matières avec cinq fois leur poids d'azotate de potasse en poudre fine, le tout étant projeté par très petites portions dans un vase de porcelaine chauffé préalablement au rouge: ce qui fournit en effet des résultats meilleurs, sans être pourtant tout à fait exacts. Non seulement l'opération est délicate, à cause des projections; mais il arrive que les substances volatiles, les composés sulfurés en particulier, lorsqu'on opère en vase ouvert et sous la pression ordinaire, sont exposées à s'échapper, avant d'avoir atteint la température de leur réaction sur l'azotate de potasse.

Avant de discuter d'une façon plus approfondie les conditions qui rendent inévitables un certain nombre d'erreurs dans les incinérations de matières végétales, il paraît utile de présenter les résultats de quelques déterminations complètes des éléments minéraux contenus dans ces matières, d'indiquer quelles conditions théoriques il conviendrait de remplir pour

que le soufre et le phosphore fussent entièrement retenus dans les cendres, et jusqu'à quel point ces conditions sont remplies en fait dans la pratique expérimentale.

On a déterminé les éléments suivants : d'une part, les métaux alcalins, qui se réduisent en pratique au potassium et au sodium; d'autre part, les éléments acidifiables, c'est-à-dire le soufre, le phosphore et le chlore. On y joint, à titre de renseignement, le carbone des carbonates trouvés dans les cendres, et le silicium.

Ces données une fois acquises, pour établir la répartition des métaux alcalins et des éléments acidifiables dans les sels des cendres, on calcule séparément les deux sommes suivantes :

I. Somme des valences relatives aux métaux salifiables. Elle s'établit en divisant le poids de chaque métal trouvé à l'analyse par le quotient de son poids atomique par sa valence : soit 39,1 pour K, $\frac{40}{2}$ pour Ca.

II. Somme des valences relatives aux éléments acidifiables. Elle s'établit de la même manière ; mais avec certaines alternatives, dues à la multiplicité des sels susceptibles d'être formés par les acides dérivés de ces éléments.

Précisons :

1° Le soufre engendrant uniquement des sulfates, dans le cas actuel, sa valeur se calcule en divisant le poids de cet élément, trouvé à l'analyse, par la moitié du poids atomique, en raison du caractère bivalent de ce poids atomique : soit $\frac{p_1 \times 2}{32} = \frac{p_1}{16}$.

2° Le phosphore peut engendrer dans les cendres, soit des métaphosphates monobasiques, soit des phosphates normaux tribasiques. De là deux valences possibles, la première se calculant en divisant le poids p_2 du phosphore, trouvé à

l'analyse, par le poids atomique 31, soit $\frac{p_2}{31}$; et la seconde valence répondant à $\frac{3p_2}{31}$.

3° Le chlore p_3, trouvé dans les cendres, y est à l'état de chlorure, c'est-à-dire monovalent : ce qui répond à $\frac{35,5}{p_3}$.

4° Le carbone des carbonates des cendres (p_4) répond à la valeur $\frac{p_4 \times 2}{12} = \frac{p_4}{6}$.

5° Quant au silicium (p_5), il forme uniquement de l'acide silicique et des silicates, de valence mal connue, que j'évaluerai pour simplifier en regardant cet acide comme monovalent dans les silicates des cendres, soit $\frac{p_5}{28}$.

Cette valence n'intervient point d'ailleurs dans les calculs suivants, autrement que comme limite virtuelle de saturation.

Observons que les mêmes calculs pourraient être établis, en partant des lois de Berzélius sur les rapports entre l'oxygène des acides et ceux des bases, mais avec moins de clarté.

Présentons maintenant les données expérimentales, relatives à la plante citée plus haut.

Cynosurus cristatus. **Regain.** — **Récolte du 6 août 1898.**

Racines : 1 kilogramme (séchées à 110°).

Éléments.	Poids.	Valence relative.	
K	11,3	0,29	0,48
Ca	3,8	0,19	
S total	0,80	0,05	
S des sulfates préexistants	0,40	»	
S des sulfates d'incinération	0,27	»	
P total	2,20	0,21	estimé pour les phosphates tribasiques.
		0,07	estimé pour les métaphosphates.

Éléments.	Poids.	Valence relative.
P des phosphates préexistants.	0,40	»
P des phosphates d'incinération	1,40	»
Cl (incinération)	0,70	0,02
C (des carbonates d'incinération)	0,40	0,07
Si	40,4	1,4?

La somme des valences alcalines est 0,48

La somme des valences des éléments acidifiables (S, P trivalent, Cl) 0,28

Cette somme est obtenue en écartant le carbone et le silicium, c'est-à-dire inférieure à la valence alcaline : infériorité que le carbone des carbonates ne compense pas. Un quart, au moins, des bases devrait donc concourir à former des silicates; mais la proportion de ceux-ci est plus forte en fait.

En effet, il semblerait que la totalité des éléments acidifiables envisagés dût être retenue par les bases alcalines, pendant l'incinération. Cependant, il y a eu perte de près de moitié du phosphore et des deux tiers du soufre : ce qui paraît signifier qu'une portion au moins de ces éléments était engagée dans des combinaisons organiques, dont ils se sont dégagés sous forme de composés volatils. Pour le phosphore, d'ailleurs, la dose retrouvée après incinération est plus que double de la dose de phosphates préexistante, c'est-à-dire isolable dans l'état de dissolution étendue. Pour le soufre, un tiers de cet élément, préexistant dans les sulfates isolables à froid, a été perdu au cours de l'incinération.

Des déterminations analogues ont été faites sur les tiges, les feuilles et les épis de la même espèce. Mais le détail en serait peu intéressant : il suffira de dire que, dans les feuilles, la somme des valences alcalines était également supérieure à celle des valences acides, et qu'il y a eu toutefois une perte de près de moitié sur le soufre et d'un dixième sur le phosphore.

Pour les épis, au contraire, la somme des valences alcalines étant 0,56, la somme des valences acides, c'est-à-dire 0,77 [soit 0,50 (soufre) + 0,24 (phosphore estimé comme monovalent) + 0,014 (chlore) + 0,017 (carbonates)], la surpasse : c'est-à-dire qu'il y a eu nécessairement perte de phosphore et de soufre, cette perte ayant porté en fait et pour la plus forte partie sur le soufre.

On voit, par cet exemple, combien la composition des cendres peut différer des proportions réelles des divers éléments minéraux contenus dans un végétal.

Examinons maintenant de plus près pourquoi l'incinération simple ne fournit pas et ne saurait fournir, en général, des dosages exacts du soufre et du phosphore. Pour qu'il en fût ainsi, il serait nécessaire que la combustion eût lieu, à la fois, et du commencement jusqu'à la fin, en présence d'un excès d'oxygène ; qu'elle fût totale pendant toute la durée de l'opération ; enfin qu'elle eût lieu à la fois à une température suffisamment haute et avec le concours d'une proportion d'alcali capable de changer en sulfates et en phosphates la totalité du soufre et la totalité du phosphore de la plante.

Si la température n'est pas assez élevéee, le soufre et même le phosphore pourront s'échapper en partie, sous la forme de composés volatils préexistant dans la plante, ou susceptibles de se former par la décomposition des principes immédiats. Si la température est trop élevée, une fraction du phosphore peut demeurer combinée avec la silice. Toutefois, cette fraction est faible, d'après les expériences de la page 91. Une telle cause d'erreur existe particulièrement pour les essences et autres composés sulfurés. A ce point de vue, les pertes sur le soufre, pendant l'incinération, devront être plus marquées que celles du phosphore, élément contenu surtout dans les nucléines et principes fixes congénères.

Ce n'est pas tout; si l'oxygène fait défaut, à une température plus haute, le soufre et le phosphore peuvent s'échapper en partie à l'état d'éléments libres, ou de combinaisons non peroxydées, telles que l'acide sulfureux; ou bien encore à l'état d'acides sulfurique et phosphorique, anhydres ou hydratés (en raison de la formation simultanée de l'eau, dans la combustion des composés organiques).

En outre, ces acides seront susceptibles, soit d'être volatilisés, soit d'être réduits par le carbone et l'hydrogène; soit enfin de réagir à chaud, chacun sur les sels formés par l'autre, l'acide sulfurique déplaçant une partie de l'acide phosphorique dans les sulfates. Des déplacements analogues s'effectuent même, au rouge et avec le concours de la vapeur d'eau, par l'action de l'acide silicique et même, dans quelque mesure, de l'acide carbonique. De même, par ce genre de réactions, les chlorures alcalins peuvent perdre du chlore, sous forme d'acide chlorhydrique; sans préjudice de leur volatilité propre au rouge. Toutes ces réactions sont constatables en fait sur les sels isolés, et vérifiables par l'analyse des incinérations végétales.

On voit par là comment la détermination des engrais complémentaires, si nécessaires en agriculture, ne saurait être établie que par des méthodes d'analyse tout à fait rigoureuses.

CHAPITRE VII

SUR LA PRÉSENCE ET LE DOSAGE DU CHLORE DANS LES PLANTES

Les plantes renferment une petite quantité de chlore et l'on admet que ce chlore s'y trouve sous forme de chlorures alcalins et terreux. Cependant l'existence de certains composés organiques d'iode dans les varechs, produits végétaux, et dans le corps thyroïde, organe animal, autorise à cet égard quelque réserve. Il paraît dès lors utile d'instituer des méthodes propres à doser le chlore total dans un tissu organique, quel qu'en soit l'état de combinaison. Ce problème est analogue à celui qui est traité dans le chapitre précédent et la solution est facile à obtenir par la même méthode, qui sert à doser le soufre et le phosphore total.

Il suffit en effet de brûler la matière organique, par exemple celle d'une plante préalablement desséchée, dans un courant d'oxygène, en dirigeant les gaz et produits volatils à travers une colonne de carbonate de soude ou de potasse parfaitement pur, chauffée au rouge sombre. Tout le chlore est ainsi changé en chlorures alcalins, qu'il est facile de doser ensuite. Cette expérience a été réalisée sur des feuilles de blé, récoltées le 10 juin 1895. On a réduit la matière en très petits fragments, afin de constituer un échantillon moyen. On a opéré sur $10^{gr},82$ de matière sèche; on a obtenu : $AgCl = 0^{gr},1614$, c'est-à-dire $Cl = 0,0399$: soit 0,37 pour 100.

Nous avons cherché à doser le chlore dans la même

matière par deux autres procédés, comme termes de comparaison.

1° En la soumettant à une incinération ménagée, opérée à la plus basse température possible, et sans chercher à brûler complètement le charbon. On reprend les produits par l'acide azotique étendu et froid, et l'on précipite, avec les précautions ordinaires, le chlore sous forme de chlorure d'argent. Nous avons obtenu ainsi, avec $16^{gr},86$ de la même matière : $Cl = 0,0510$; soit 0,30 pour 100.

Ce dernier nombre est inférieur d'un cinquième au premier ; c'est-à-dire que l'on a perdu dans l'incinération environ $0^{gr},012$ de chlore, perte qui surpasse les erreurs d'expérience. Il paraît donc que, dans une incinération même très ménagée, on est exposé à perdre une partie du chlore. Cette perte s'explique d'ailleurs par la réaction sur les chlorures alcalins préexistants, exercée par l'eau produite dans la combustion ; surtout si l'on y ajoute le concours des acides silicique, phosphorique et sulfurique, formés par les éléments de la plante et susceptibles d'en décomposer les chlorures, en formant de l'acide chlorhydrique pendant cette même combustion.

Il est telle proportion de phosphore et de soufre qui pourrait entraîner de cette manière une déperdition presque totale du chlore. Il en serait de même, évidemment, si l'on ajoutait de l'acide azotique ou sulfurique aux cendres, pour achever la destruction du charbon.

Ajoutons enfin que la perte de chlore aurait lieu encore d'une autre façon, si l'on prolongeait l'incinération, en élevant la température des creusets jusqu'au rouge ; les chlorures de sodium et de potassium étant susceptibles de se volatiliser dans ces circonstances.

Nous avons recherché s'il était possible de distinguer le chlore total, obtenu dans les conditions qui viennent d'être

définies, du chlore préexistant à froid dans la plante sous forme de chlorures. Mais les essais n'ont pas donné, à cet égard, de résultats bien nets. Lorsqu'on a traité une plante à froid par l'acide azotique étendu, même employé en grand excès, et que l'on a précipité ensuite la liqueur filtrée par l'azotate d'argent, le précipité renfermait, au moins dans tous nos essais, des sels d'argent et matières insolubles diverses, autres que le chlorure d'argent. Ce précipité, recueilli et séché à la façon ordinaire à 100°, ne présente aucun caractère défini. Lorqu'on le fond et le calcine doucement, une dose d'argent notable se trouve réduite et mélangée au chlorure d'argent inaltéré. A la vérité, il est facile d'enlever cet excès d'argent par l'acide azotique : mais il n'est pas douteux que l'argent réduit provient, pour une fraction inconnue, du chlorure d'argent. Cependant, même dans ces conditions, la dose du chlorure d'argent subsistant, d'après notre essai, ne s'est pas écartée énormément de celle qui répondrait au chlore total : mais la différence était trop forte pour permettre de conclure.

Il paraît dès lors bien difficile de constater la présence d'une matière organique chlorée dans un tissu végétal, ou animal; à moins que la dose de chlore constatée dans un dosage total surpasse la dose équivalant aux métaux alcalino-terreux et autres, que l'on aurait constatée par incinération.

Admettons que, dans les conditions d'incinération envisagées, le poids du chlore trouvé dans les cendres, quoique trop faible, ne s'écarte pas en général beaucoup de la vérité, et nous pourrons discuter l'origine minérale de ce chlore, d'après l'analyse des cendres. Il s'agit, par exemple, de savoir si ce chlore peut avoir été introduit dans la plante sous la forme de chlorure de sodium, comme diverses personnes l'ont quelquefois admis : principalement dans l'intention de

rendre compte du sodium rencontré en certaine quantité dans divers végétaux. Voici quelques données expérimentales à cet égard. Elles ont été obtenues avec une Graminée, le *Cynosurus cristatus*, recueillie dans une prairie de la Station de chimie végétale de Meudon.

Dans un échantillon développé au soleil (juin) on a trouvé sur 100 grammes de matières sèches, après incinération :

	Racines.	Tiges.	Feuilles.
K	0,81	2,36	1,93
Na	0,16	0,24	0,13
Cl	0,36	0,29	0,38

Le chlore surpasse la proportion équivalente du sodium dans deux cas; il lui est inférieur dans un seul : mais il demeure toujours fort au-dessous de celle du potassium.

Dans un autre échantillon de la même plante, qui avait poussé à l'ombre, on a trouvé, à la même date :

	Racines.	Tiges.	Feuilles.
K	0,21	1,39	0,70
Na	0,003	0,02	0,003
Cl	0,05	0,26	0,18

Ici le sodium est constamment en proportion très faible, sinon même au-dessous des erreurs expérimentales. Le chlore, quoique faible également, est toujours en excès par rapport au sodium.

Citons encore les chiffres suivants, relatifs à un échantillon de regain de la même plante, où la dose relative de sodium était beaucoup plus forte et, à quelques égards, exceptionnelle :

	Épis (août).
K	0,91
Na	0,38
Cl	0,62

Le chlore surpasse ici notablement le poids équivalant au sodium.

Or les pertes possibles de chlore durant l'incinération ne sauraient que tendre à exagérer un semblable excédent.

D'après ces données, quelle que soit la répartition des acides et des bases dans la plante, la dose de chlore est, dans la plupart des cas, trop forte, comparée à celle du sodium, pour que l'on puisse admettre que tout ce chlore ait pénétré dans la plante actuelle à l'état de chlorure de sodium : à moins de supposer qu'une portion de ce sodium ait été éliminée, par quelque double décomposition ou précipitation, au moment de l'absorption par les racines du liquide aqueux, susceptible de renfermer le chlorure de sodium en dissolution.

CHAPITRE VIII

SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES CONSTITUTIVES DU SOL VÉGÉTAL (1)

Le sol végétal renferme des matières organiques désignées sous le nom d'*humus* et qui jouent dans le développement des plantes un rôle essentiel, quoique jusqu'ici mal défini. En effet, elles concourent à la nutrition des plantes, soit d'une manière immédiate, soit après avoir subi diverses élaborations par oxydation, hydratation, etc., sous les influences chimiques de l'air et de l'eau, activées par les agents microbiens. Elles y concourent encore par voie indirecte, en retenant au contact des racines l'azote, le soufre, le phosphore, les alcalis, maintenus à l'état insoluble sous la forme de ces combinaisons spéciales dont nous avons démontré l'existence dans les chapitres antérieurs; elles sont soustraites ainsi à l'action épuisante du drainage. Enfin les matières organiques du sol servent d'aliments aux organismes microscopiques, qui fixent l'azote libre, destiné à la nutrition des végétaux supérieurs.

Nous avons poursuivi pendant plusieurs années l'étude de ces problèmes, si importants pour l'agriculture, et les faits que nous allons exposer nous semblent jeter un jour nouveau sur la constitution de l'humus.

Pour mieux la concevoir, il paraît nécessaire de rappeler en quelques mots l'origine de cette substance.

(1) 1887-1894. Cf. t. I, p. 81-86.

Les matières organiques du sol proviennent des débris des végétations antérieures, déposés à sa surface, ou enfouis dans son épaisseur. Ces débris éprouvent une suite de réactions, les unes purement chimiques, les autres déterminées par des êtres vivants d'ordre inférieur, réactions qui éliminent une portion du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, à l'état de principes binaires et d'éléments, tels que l'eau, l'acide carbonique, l'azote, l'hydrogène, l'ammoniaque, l'acide azotique, le formène, etc. ; une autre portion des débris végétaux étant changée en principes solubles et entraînée dans les profondeurs par les eaux qui arrivent à la surface du sol. Une portion cependant subsiste à l'état insoluble, étant constituée par des principes plus résistants, qui exigeront des actions plus intenses, ou plus prolongées, pour disparaître à leur tour. Ce sont ces dernières matières qu'on appelle, à proprement parler, *humus* ou *principes humiques* : principes analogues à ces acides humiques mieux définis, que l'on obtient par la transformation purement chimique des hydrates de carbone. Ils sont nécessaires pour le développement d'une nouvelle végétation. On sait, en effet, que la végétation se développe mal et péniblement dans un sol exempt de matières organiques et alors même qu'on y fait intervenir tous les éléments minéraux nécessaires ; il y faut la présence de certains composés organiques, de l'ordre des principes humiques, qui disparaissent à mesure et doivent être renouvelés.

C'est sur cet ordre de principes que portent nos recherches actuelles.

Elles s'appliquent à une terre débarrassée autant que possible des débris de plantes visibles, et non mélangée avec des engrais, fumiers ou terreaux, susceptibles de contenir des produits incomplètement transformés. Dans une terre de

ce genre, convenablement arrosée par la pluie, ou par l'irrigation, il ne subsiste plus en proportion sensible de celluloses ou hydrates de carbone, transformables en glucoses par les procédés connus de l'analyse, et l'azote ammoniacal ne s'y trouve qu'en dose infinitésimale.

Nous opérons d'ailleurs sur une terre séparée des fragments de pierre et cailloux visibles à l'œil nu, à l'aide d'un criblage au tamis. Il s'agit d'y déterminer la dose totale des composés organiques qu'elle renferme et d'établir la répartition de ces composés, suivant leur degré de résistance à l'action des alcalis : premier degré d'analyse, seul praticable aujourd'hui.

Les composés organiques du sol doivent être caractérisés surtout par deux éléments, le carbone et l'azote ; l'hydrogène et l'oxygène ne pouvant y être dosés avec la même certitude, à cause de la présence de l'eau combinée dans les composés minéraux que le sol renferme en proportion considérable. Le soufre et le phosphore existent aussi dans le sol, en partie à l'état de composés organiques, et ils jouent pareillement un rôle dans la nutrition des végétaux et autres êtres organisés. Mais la proportion de ces deux éléments est faible et nous n'avons pas cru possible d'en étudier en détail la répartition et la constitution dans la présente recherche.

Nous avons dit ailleurs (ce vol., p. 13) comment on dose le carbone organique du sol, en dosant par combustion le carbone total dans la terre et en retranchant le carbone qui s'y trouve à l'état de carbonates.

L'azote organique peut se doser également d'après l'azote total (ce vol., p. 14). En effet, l'azote ammoniacal n'existe dans les sols ordinaires, non mélangés d'engrais ou de terreau, qu'en dose infinitésimale, comme nous l'avons vérifié ; quant à

l'azote des azotates, on peut, en général, soit le retrancher, soit le négliger, sans erreur sensible pour l'ordre de problème que nous examinons ici.

Ceci étant admis, le poids total de la matière organique du sol peut être déterminé directement, ce qui est long et difficile. Mais, dans la plupart des cas, il est permis d'évaluer ce poids, au moins d'une façon approchée, en admettant qu'elle se rapproche de la composition connue de l'acide humique artificiel : par exemple, en accroissant de 60 centièmes 100 parties des poids réunis du carbone et de l'azote, cet accroissement répondant à l'oxygène et à l'hydrogène réunis; ce qui revient à supposer que ces derniers forment les $\frac{60}{160}$, ou 37,5 centièmes du poids total de la matière organique du sol. Cette évaluation répond à peu près aux faits observés, et elle est conforme aux vérifications plus complètes qui seront exposées tout à l'heure.

Mais il faudrait se garder d'évaluer le poids de l'humus, d'après le poids de l'azote seul, comme on l'a fait quelquefois; car le rapport pondéral de l'azote au carbone varie depuis 1 : 11 jusqu'à 1 : 26, d'après les analyses de terre végétale que nous allons rapporter. L'évaluation de l'humus dans un sol, d'après l'azote seul, exposerait donc aux erreurs les plus grossières.

Les chiffres suivants, relatifs à différents terrains de la Station de chimie végétale de Meudon, sont de nature à fixer les idées. Ils s'appliquent à 1 kilogramme de terre séchée à 110°.

	I. Enclos.	II. Enclos (autre).	III. Terrasse.	IV. Parc.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Carbone organique......	19,1	19,8	22,3	43,5
Hydrogène.............	1,5	»	»	»
Azote....................	1,7	1,0	1,65	1,7
Oxygène organique, etc.	11,9	»	»	»
Matière organique totale.	34,2	32,9 env.	38,4 env.	72,3 env.

La terre de l'enclos (I) est la seule terre sur laquelle le dosage complet de tous les éléments, tant minéraux qu'organiques, ait été effectué (ce vol., p. 5). Cette terre était à peu près saturée d'azote; tandis que la terre (II), prise sur un autre point et de même richesse en carbone, demeurait susceptible d'absorber l'azote libre, sous l'influence des organismes inférieurs.

Ce fait capital de l'enrichissement progressif d'un humus déterminé en azote, par action microbienne, suffit pour montrer que le dosage seul de l'azote ne saurait donner une idée, même approximative, de la richesse d'un sel donné en matière organique.

La composition centésimale de la matière organique totale contenue dans le sol (I), calculée d'après les nombres ci-dessus, est la suivante :

C	56,1
H	4,4
Az	4.9
O	34,6
	100,0

Ce qui répond aux rapports atomiques

$$C^{13,3}H^{12,7}Az\,O^{6,2};$$

rapports que nous signalons pour préciser les idées et les comparaisons, mais sans y attacher d'autre importance. Remarquons cependant que l'hydrogène et l'oxygène sont à peu près suivant les proportions de l'eau, dans cet humus à peu près saturé d'azote. En outre, le dernier élément existe dans un tel humus en dose supérieure à la richesse des tissus végétaux un peu anciens. Mais il en est souvent autrement dans les terres végétales non saturées d'azote et les plus aptes à fixer cet élément.

Observons encore que le poids attribué ici à l'oxygène

(évalué par différence) comprend un centième environ de soufre, à l'état de composés organiques.

Tous ces nombres ont été observés sur des sols argilo-siliceux normaux, dans lesquels la végétation s'entretient spontanément, sans engrais ni terreau, et d'une manière indéfinie, à la façon des jachères.

Comme contraste, citons l'analyse d'un terreau, obtenu en entassant les débris des plantes annuelles cultivées dans le sol (I), sur une aire battue, et en les arrosant de temps à autre avec de l'eau pure, sans addition de liquides ammoniacaux ou analogues. Au bout d'un an, on a trouvé, sur 100 parties de terreau séchées à 100°.

C = 20,92,
H = 2,44,
Az = 2,01.

Les rapports du carbone à l'hydrogène et à l'azote dans ce terreau ne sont pas fort éloignés des précédents, obtenus avec la terre végétale proprement dite (I). Ainsi le travail de transformation, en partie chimique, en partie microbien, qui produit le terreau, engendre dans l'espace d'une année, par voie de décomposition progressive, une matière comparable à celle qui a été formée dans le sol (I), par voie de fixation graduelle d'azote. Mais, dans le terreau, cette matière est associée avec une dose dix fois moins considérable de substances minérales. La formation de matières humiques, similaires à celles du sol, est donc à peu près accomplie dans le terreau au bout d'une seule année.

Examinons maintenant des sols types pauvres en matières organiques, tels que les sables argileux, que nous avons analysés il y a une dizaine d'années, au moment où l'on venait de les extraire, par des fouilles pratiquées jusqu'à

quelques mètres de profondeur. Ces sables renfermaient pour 1 kilogramme de matière séchée à 110° :

	V.	VI.	VII.	VIII.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Carbone organique	0,82	1,91	1,78	1,118
Azote organique	0,093	0,094	0,14	0,14
Matière organique totale (calculée).	1,40	3,25	3,03	2,01

Ajoutons enfin, comme dernier terme de comparaison, l'analyse de divers échantillons de kaolins naturels, n'ayant pas subi l'opération du pourrissage : cette matière nous a été fournie par la manufacture de Sèvres (tome I, p. 25.).

Ces kaolins contenaient pour 1 kilogramme de matière séchée à 110°.

	I.	II.	III.	IV.
	gr.	gr.	gr.	gr.
C	0,916	1,171	0,563	1,209
Az	0,025	0,024	0,067	0,065
Matière organique (calculée)	1,55	2,00	0,96	2,05

Les sables précédents étaient peu fertiles au début ; mais, une fois amenés au contact de l'atmosphère, ils se sont enrichis d'année en année, par suite du développement progressif de la végétation, développement corrélatif de la fixation de l'azote de l'air par les microrganismes du sol. En dix années, nous avons vu ces sables se transformer, dans la Station de chimie végétale de Meudon, en un sol végétal véritable, analogue à ceux que nous citons plus haut, et cela sans l'intervention d'aucun engrais, ni d'aucune culture artificielle. Les transformations opérées sont, nous le répétons, comparables à celles de la jachère.

Notons, comme un fait très digne d'intérêt, que, dans les sols et sables analogues, le poids de l'azote forme jusqu'aux 5 et 6 centièmes de la matière organique, pour les plus riches, et qu'il s'élève au moins aux 2 et 3 centièmes, pour

les plus pauvres. Or, parmi les rapports ci-dessus, les plus élevés ne sont pas atteints, en général, dans la composition des végétaux. Même au sein des portions des plantes les plus riches en azote, telles que les jeunes feuilles, l'azote ne s'élève guère qu'à 3 à 4 centièmes. La richesse relative en azote de la matière organique du sol répond dès lors à l'existence des organismes inférieurs, qui jouent un rôle prépondérant lors de la fixation de cet élément.

On peut faire la même observation sur les kaolins naturels, susceptibles également de fixer l'azote libre, qui ont été cités plus haut. Dans certains d'entre eux, cet élément formait jusqu'aux 7 centièmes de la matière organique qu'ils renfermaient.

Examinons de plus près les rapports existant entre la matière organique et l'azote. Ce rapport varie dans les terres précédentes de 2,5 à 4,9 centièmes ; dans les sables argileux, de 3,1 à 4,9 centièmes; dans les kaolins, de 1,3 à 7,3 centièmes. Il dépend évidemment en grande partie de la composition initiale des débris végétaux, plus ou moins riches en cellulose et en matière azotée, suivant l'âge et la nature des plantes qui les ont fournis.

Mais la cellulose tend à disparaître à la longue, par l'effet des altérations et fermentations dont le sol est le siège, et elle se change en principes humiques. C'est ce que nous avons spécialement vérifié, en traitant soit les principes organiques azotés extraits du sol, soit la terre prise en bloc, par les procédés connus, de façon à changer en glucose la cellulose qui subsistait : par exemple, en délayant à froid ces matières dans l'acide sulfurique concentré, puis en versant goutte à goutte le mélange dans une grande masse d'eau pure en ébullition. Or cette opération n'a fourni, dans nos divers essais, que des traces de glucose excessivement faibles et souvent à peu près insensibles.

Soit, par exemple, le terreau cité plus haut, matière dont la composition est nécessairement plus voisine de celle des plantes originelles que celle des principes humiques du sol : une tentative de saccharification a fourni un poids de glucose renfermant seulement, pour une certaine quantité de terreau, un demi-millième de carbone, c'est-à-dire la centième partie du carbone contenu dans ce terreau.

Il résulte de là que la variation du rapport entre le carbone et l'azote, dans le sol, paraît attribuable en majeure partie à la proportion plus ou moins considérable des êtres organisés inférieurs renfermés au sein de la terre, êtres qui se rapprochent, comme on sait, des animaux par la richesse en azote de leurs tissus : c'est une nouvelle analogie entre la constitution chimique des microbes et celle des jeunes tissus des végétaux supérieurs, durant la première phase de leur développement. Ce sont en effet certains de ces êtres microbiens qui fixent l'azote atmosphérique, dans le sol, en détruisant la matière humique, leur aliment.

Pour donner à ces rapprochements toute leur signification en agriculture, il convient de rappeler que l'azote contenu dans des sols de cette nature, même exempts de fumier et de terreau, fait partie intégrante de certains principes immédiats et que ces principes forment aisément de l'ammoniaque, sous l'influence des acides ou des alcalis étendus ou bien encore par les actions microbiennes. De là résulte une exhalaison incessante d'ammoniaque, à la surface des sols naturels (1), contrairement à l'opinion mise en avant, d'après laquelle le sol végétal aurait la propriété générale d'emprunter de l'ammoniaque à l'atmosphère. En fait, cette propriété est accidentelle et ne saurait exister que pour des

(1) *Voir* nos observations sur ce point, dans le tome I, p. 160.

terres naturelles très particulières, à moins que les terres n'aient subi des manipulations spéciales et préalables. L'azote organique de la terre végétale est aisément assimilable et passe sans grande difficulté des êtres microbiens, qui l'ont emprunté à l'air, aux plantes supérieures développées dans les sols argilo-siliceux, tels que ceux que nous étudions en ce moment.

Tâchons de pénétrer plus avant dans l'étude des matières organiques contenues dans le sol, en essayant de les séparer en plusieurs principes distincts, sous l'influence des réactifs, tels que l'eau, les acides et les alcalis.

Soit l'eau d'abord : son action dans la nature est incessamment exercée sur les sols soumis à l'influence des eaux météoriques, ou des eaux d'irrigation. Mais ces eaux, dès qu'elles sont un peu abondantes, s'éliminent par drainage naturel et elles ne sauraient guère laisser dans la terre végétale que des produits à peu près insolubles. En effet, l'expérience prouve que l'eau pure n'extrait à froid des sols étudiés plus haut que des doses très faibles de principes organiques.

D'après nos mesures, la matière ainsi dissoute contenait seulement un millième de l'azote total de la terre étudiée, à l'état d'azote ammoniacal, soit

$1^{mgr},7$ d'azote sur $1^{gr},74$ d'azote total contenu dans 1 kilogr. de terre,

et elle ne renfermait qu'un demi-centième de cet azote total à l'état d'azote amidé ($8^{mg},3$ sur $1^{gr},740$). Il résulte de ces déterminations que l'azote organique est fixé d'une manière fort stable dans les terres naturelles. Cependant la trace de la matière organique azotée extraite ainsi suffit pour rendre les eaux de drainage utiles à la fertilisation des

sols qu'elles arrosent, sans parler des azotates qu'elles entraînent.

Observons que la dose de l'azote organique éliminé par l'action de l'eau deviendrait bien plus considérable, si l'on faisait intervenir la nitrification, qui transforme en azotate soluble les principes organiques azotés.

L'action des acides étendus sur les principes azotés du sol, ainsi que celle des alcalis étendus, même à froid, sont beaucoup plus marquées. Elles produisent certains phénomènes d'hydratation et de dédoublement, que nous étudierons d'une façon approfondie dans un autre Chapitre; ces phénomènes se compliquent de diverses oxydations produites par l'air, surtout en présence des alcalis. Quoique les réactions dont il s'agit soient développées par des voies différentes de celles qui agissent sur les sols naturels, et notamment par des fermentations qui y jouent un rôle considérable, cependant il n'est pas douteux que la présence des alcalis n'intervienne aussi dans les transformations des principes organiques contenus dans la terre. On connaît d'ailleurs l'analogie générale qui existe entre la plupart des réactions de dédoublement, qu'elles soient produites par les agents chimiques proprement dits ou par les ferments.

Rappelons les faits que nous avons observés dans l'étude de l'action des alcalis sur les matières humiques du sol. Nous avons donné plus haut (p. 107) la composition de l'ensemble de celles-ci, telles qu'elles étaient contenues dans l'un des terrains de la Station de chimie végétale de Meudon. Dans un essai méthodique, ces matières se sont partagées comme il suit.

Sur 100 parties de carbone organique :

	Carbone.	Azote.
1° Les principes insolubles à froid dans les alcalis renfermaient	31,7	»
Et ces principes eux-mêmes contenaient.	»	1,25
Soit (en centièmes du carbone)	»	4,0
2° Les principes solubles dans les alcalis, mais précipitables par les acides, renfermaient	27,6	»
Et ces principes contenaient	»	1,52
Soit (en centièmes du carbone)	»	5,6
3° Les principes solubles dans les alcalis et non reprécipitables par les acides, c'est-à-dire engendrés nécessairement par dédoublement ou hydratation, renfermaient	40,7	»
Et ces principes contenaient	»	3,9
Soit (en centièmes du carbone)	»	9,7

Les seuls *principes* isolables, en suivant cette marche, sont les seconds, *solubles dans les alcalis*, *précipitables par les acides*. Après purification, lavage, isolement et dessiccation à froid, ils contenaient, en centièmes, dans l'essai précédent :

C	50,4
H	4,8
Az	3,6
Cendres	3,1
Eau volatile a 110°	5,5
	100,0

c'est-à-dire, en écartant l'eau volatile à 110° et les cendres,

C	55,2
H	6,8
Az	3,0
O	35,0
	100,0
Cendres	3,5

Cette composition répond à celle d'une matière amidée,

qui résulterait de l'union de l'ammoniaque avec un hydrate de carbone moitié moins oxygéné que les glucoses; mais cette matière pourrait résulter du mélange de plusieurs principes immédiats distincts.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces derniers principes se redissout aisément dans les liqueurs alcalines. Ils sont plus riches en hydrogène, plus pauvres en azote que l'ensemble de la matière humique; sans pourtant s'en écarter beaucoup comme richesse en carbone et en oxygène.

Ajoutons, à titre de renseignements, que la composition des cendres ci-dessus a été trouvée, par dosages directs :

Silice, SiO^2	0,49
Acide phosphorique, P^2O^5	0,29
Chaux, CaO	0,05
Potasse, K^2O	1,05
Oxyde ferrique, Fe^2O^3	0,54
Alumine, Al^2O^3	1,05
Total	3,47

Nous avons tenté une autre méthode, susceptible cette fois d'isoler les *principes insolubles*, qui subsistent après l'action prolongée des acides. Elle repose sur l'emploi méthodique des acides fluorhydrique et chlorhydrique, agissant à froid, à plusieurs reprises; emploi suivi de lavages par décantation et de dessiccation finale dans le vide.

Toutes les opérations ont été exécutées dans des récipients de platine, afin d'éviter l'introduction d'éléments provenant du verre ou de la porcelaine.

La terre analysée contenait 85 centièmes de silice, en grande partie à l'état de grains fins de quartz cristallisé. Une proportion de ces grains est libre et visible au microscope surtout après un premier traitement par les acides ; tandis qu'une autre portion est enveloppée et comme revêtue par les tissus d'êtres organisés microscopiques, qui en rendent

le contact avec les acides et, par conséquent, l'attaque complète très difficile.

Nous avons obtenu ainsi, après de longs et pénibles traitements, pour 1 kilogramme de terre :

	Principes carbonés insolubles.
	gr.
I. Terre de la terrasse................	25,60
II. Terre de l'enclos...................	14,04

Pour achever de caractériser les principes ainsi extraits par l'acide fluorhydrique, il convient de déterminer la proportion du carbone de ces principes, comparée à celle du carbone de la matière organique totale du sol.

On a trouvé par l'analyse :

I (terrain)....................	61,5 centièmes
II (enclos)....................	34,3 »

On voit par là que l'acide fluorhydrique ne permet d'isoler à l'état insoluble qu'une fraction de la matière organique du sol ; une autre fraction, plus ou moins considérable, — et qui a varié de 38,5 à 65,7 centièmes avec les deux terres examinées, — demeure en dissolution dans l'eau ; précisément comme lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique concentré. La partie insoluble dans l'acide fluorhydrique elle-même doit être regardée comme altérée, en partie du moins, lorsqu'on traite la terre par l'action prolongée de l'acide. Mais il n'existe aucun autre procédé connu pour l'isoler.

L'insolubilité de cette matière la rapproche des matières insolubles préexistantes dans le sol, ainsi que des composés humiques mieux définis, que l'on obtient par la réaction des acides sur le sucre. Elle permet par là des rapprochements et des comparaisons, qui vont être développés.

Donnons d'abord la composition des principes insolubles

dans l'acide fluorhydrique (séchés à 100°), tels qu'ils ont été obtenus avec les deux terres précédentes :

	I.	II.
Carbone........	55,32	56,58
Hydrogène........	5,29	5,12
Azote	4,24	3,04
Soufre.........	0,84	35,26
Oxygène..................	34,31	
	100,00	100,00
Cendres (quartz)..........	3,52	15,58

Ces analyses sont voisines des précédentes, sauf pour l'hydrogène.

Nous avons étudié spécialement la réaction que les principes insolubles dans les acides, principes dont nous venons de donner la préparation, exercent sur la potasse, à cause de l'intérêt que cette réaction peut présenter dans les phénomènes naturels. Nous opérions dans les mêmes conditions spéciales où nous nous sommes placés pour l'acide humique dérivé du sucre (*voir* plus loin). Or nous avons reconnu que les principes humiques, extraits du sol par l'acide fluorhydrique, enlèvent pareillement la potasse libre à ses solutions aqueuses étendues, et cela en formant deux ordres de composés : les uns obtenus en présence d'un excès de potasse, et riches en alcali ; les autres insolubles par des lavages à froid très prolongés et qui en retiennent encore quelque dose. Nous avons trouvé, par exemple, que :

1 gramme de chacune des matières humiques précédentes, maintenue pendant trois jours en présence de 200 centimètres cubes d'une solution contenant un centième de son poids de potasse (K^2O = 2 grammes), a fixé, pour 100 parties des deux matières humiques dont il s'agit :

	I.	II.
K^2O.......	29,4	29,4

La potasse fixée sur la partie insoluble a été déterminée par différence, en dosant la potasse dans un volume donné de la liqueur filtrée sans aucune addition d'eau. On opérait sous une cloche pour écarter l'acide carbonique de l'air et l'on comparait le poids de la potasse retrouvé avec celui de la potasse initiale.

Mais cette potasse fixée l'a été par une portion seulement de la matière organique, un tiers de cette dernière étant demeuré dissous avec le produit (I), un quart avec le produit (II) ; ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage du carbone. En tenant compte de cette circonstance, on trouve que

100 parties de la portion demeurée insoluble avec le produit (I) ont rendu insolubles 44 parties de potasse;
100 parties de la portion demeurée insoluble avec le produit (II) ont rendu insolubles 42 parties de potasse.

Le sel potassique insoluble ainsi obtenu a été lavé ensuite à l'eau froide, jusqu'à absence de réaction alcaline appréciable dans les eaux de lavage. Le sel demeuré définitivement insoluble, après cette opération, contenait alors sur 100 parties.

	I.	II.
C	61,8	61,3
H	5,7	6,1
Az	4,6	»
En plus, K^2O restée insoluble.	6,2	3,7

Ces résultats sont fort analogues à ceux qui ont été obtenus avec l'acide humique artificiel. En effet, ce dernier a fixé, dans les essais décrits plus loin, d'une manière directe, 39,6 centièmes de potasse ; il en a retenu, après des lavages prolongés, 9,9 centièmes.

De tels faits montrent que les principes humiques extraits des sols envisagés ici offrent des propriétés semblables à

ceux de l'acide humique artificiel ; notamment en ce qui touche l'aptitude à former des composés potassiques insolubles et doués d'une résistance pareille à l'action, même très prolongée, des eaux naturelles, c'est-à-dire à l'action du drainage. On se rend compte, par cet ensemble d'observations, de la propriété dite *absorbante* du sol, en ce qui touche les alcalis, la potasse en particulier, libre, carbonatée, ou unie à des acides faibles. L'acide humique, au contraire, exerce une influence très faible sur les sels alcalins stables, et leur enlève seulement des traces d'alcali.

CHAPITRE IX

RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES (1892)

PREMIÈRE PARTIE

Étude chimique de l'acide humique artificiel.

La terre végétale est constituée par l'association de divers composés minéraux, tels que silicates, sulfates, sels d'alumine, de potasse et de soude, carbonates de chaux et de magnésie, traces d'azotates, de chlorures, de phosphates, etc., avec certains composés organiques bruns, appartenant à la famille des corps humiques, étudiés dans le chapitre précédent et qui jouent un rôle essentiel dans la fertilité du sol et dans la végétation. Toutefois ce rôle a été jusqu'ici plutôt constaté par l'observation des praticiens que défini et analysé par l'expérimentation des savants : c'est une des grandes inconnues de l'agriculture.

Non seulement ces composés, ou plutôt les produits de leur transformation, ont une part essentielle dans la nutrition des plantes et spécialement dans la circulation des produits azotés; mais ils concourent, dans une certaine mesure, à l'aptitude du sol à retenir certains sels minéraux et à les conserver en réserve, malgré l'action dissolvante de l'eau qui traverse les terrains; aptitude résumée par le mot mal défini de *pouvoir absorbant* (1) : je viens d'en parler dans les pages ci-dessus.

(1) Ce pouvoir dépend aussi des silicates basiques, étudiés surtout par

Quel que soit l'intérêt agricole que présentent les matières humiques, les chimistes paraissent avoir été rebutés par leur fixité, leur insolubilité, leur nature incristallisable. Il n'est guère possible, en l'état présent de nos connaissances, de les représenter par ces formules de constitution, qui préoccupent tant de savants livrés à la Chimie organique. Cependant, au point de vue général de la végétation et de la Mécanique chimique, leur étude présente des problèmes non moins remarquables, en raison des phénomènes d'hydratation et de déshydratation, de condensation moléculaire, et de transformations multiples des corps colloïdaux qui s'y rencontrent. On aperçoit même dans ces transformations, ainsi qu'il sera dit ultérieurement, quelques-uns des mécanismes physiologiques, en vertu desquels peut se produire l'emmagasinement des énergies extérieures qui préside à la vie végétale.

Telles sont les raisons qui nous ont engagés à entreprendre l'étude méthodique des substances humiques, dérivées des hydrates de carbone. Nous avons examiné d'abord celles qui sont contenues dans la terre végétale; mais elles sont complexes, azotées, d'origine incertaine : c'est pourquoi, avant d'en pousser plus loin l'examen, il nous a paru opportun de nous attacher d'abord à des matières humiques formées artificiellement, par des procédés connus, au moyen de principes bien définis, et renfermant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Nous parlerons seulement aujourd'hui de la matière obtenue au moyen du sucre de canne et désignée jusqu'ici sous les noms d'*ulmine* et d'*acide ulmique*. Elle a été étudiée

M. van Bemmelen, dans des travaux très bien faits, publiés de 1877 à 1888 dans les *Landw. Versuch. Stationen* (t. XXI, p. 135; t. XXXIII, p. 265; t. XXXV, p. 69).



par divers auteurs; mais la formation des sels de potasse insolubles qu'elle concourt à former parait avoir été méconnue, ou mal interprétée dans certains cas : ces sels et parfois les acides correspondants étant pris par erreur dans les analyses pour des principes neutres, exempts d'alcali, qui auraient été séparés par la potasse de certains autres principes acides, solubles dans cet alcali. Les phénomènes que nous avons observés nous semblent susceptibles d'une interprétation toute différente et que nous croyons utile de présenter d'abord pour plus de clarté.

Le composé brun et à peu près insoluble, formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sucre, et desséché vers 120°, doit être regardé comme un anhydride condensé (ou un mélange de plusieurs anhydrides), dérivé de certains acides qui résultent de la métamorphose du sucre.

Sous l'influence des alcalis étendus, cet anhydride se gonfle à la façon des colloïdes, et il s'établit un équilibre, donnant lieu à la fois à une faible quantité de sels basiques solubles, — dont certains même dérivent d'acides plus hydratés que le corps primitif, — et à des sels insolubles, qui forment le produit principal. L'insolubilité de ces derniers est telle qu'ils peuvent enlever à l'eau la potasse ou la soude qu'elle renferme, presque en totalité.

Il existe au moins deux séries de sels de cette espèce : les uns, formés dans les liqueurs alcalines concentrées, contiennent une dose équivalente d'alcali sensiblement triple de la dose renfermée dans les sels qui résistent aux lavages et demeurent définitivement.

Ces derniers sels insolubles sont décomposés complètement par l'acide chlorhydrique étendu en excès, qui leur enlève à peu près la totalité de leur alcali en laissant l'anhydride non dissous. Cependant, si l'on met l'anhydride brun

initial, en grand excès, en présence d'une solution de chlorure de potassium, il décompose en sens inverse une trace de ce sel, en déplaçant de l'acide chlorhydrique, qui rend les liqueurs acides.

La soude, la baryte, la chaux se comportent, à cet égard, comme la potasse.

Quant à l'ammoniaque, elle forme des sels amidés, conformément à son action connue sur les anhydrides d'acides polybasiques.

Entrons maintenant dans le détail des faits.

I. — *Acide humique et son anhydride.*

1. 1 500 grammes de sucre de canne, dissous dans l'eau et portés à l'ébullition pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique pur et concentré, ont fourni, après lavages prolongés à l'eau bouillante, 239 grammes de matière. C'était une substance brune, presque noire, amorphe et insoluble.

Analyses. — Cette substance, séchée fortement à 110°, renfermait, d'après analyse, en centièmes :

C	66,41
H	4,57
O	29,02

Il n'y avait pas de cendres appréciables et la matière ne retenait pas de chlore.

Une préparation différente, exécutée en faisant bouillir l'amidon avec l'acide chlorhydrique concentré (préparation de l'acide lévulique), a fourni :

C	65,7
H	5,0
O	29,3

Mais nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce dérivé de l'amidon.

Dans une autre préparation, faite avec le sucre, et séchée avec ménagement à 100° seulement, on a obtenu :

			Moyenne.
C....	63,92	63,90	63,91
H...........	4,64	4,52	4,58
O.......... .	31,44	31,58	31,51

C'est la même substance que plus haut, à un degré moindre de déshydratation.

Cette dernière matière absorbe un peu d'eau, lorsqu'on l'expose à l'air, pendant un temps même assez court. Nous avons trouvé pour 1gr,8327 de matière : 0gr,0263 eau; c'est-à-dire 1,4 centième; ce qui abaisse le carbone à 63,0 et porte l'hydrogène à 4,7.

Du reste, la composition de ces produits n'est pas fixe, parce que le degré de déshydratation du composé varie à la fois avec l'intensité de l'action de l'acide chlorhydrique et avec les conditions de la dessiccation.

Les chiffres obtenus plus haut, après une forte dessiccation à 110°, d'une première préparation, conduiraient à la formule $C^{18}H^{14}O^{6}$, laquelle exige :

C.........	66,3
H..................................	4,3
O..................................	29,4

Les chiffres obtenus dans la dernière préparation, après dessiccation ménagée à 100°, répondent à la même formule augmentée d'une certaine dose d'eau, un peu inférieure à 1 molécule.

La différence entre ces deux préparations ne dépend pas seulement de la température de dessiccation, mais aussi de l'action initiale et déshydratante plus ou moins énergique de l'acide chlorhydrique.

Quoi qu'il en soit, la formule d'un hydrate $C^{18}H^{16}O^{7}$ exigerait :

C	62,8
H	4,7
O	32,5

C'est en effet de cette dernière formule que se rapproche la composition de l'acide brun, tel qu'on peut l'isoler ensuite en le séparant de ses sels alcalins à froid, par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique et au moment même de la séparation, en le desséchant le plus rapidement et à la plus basse température possible, puis en le laissant exposé à l'air pendant quelque temps, comme il a été dit plus haut. Il perd toujours quelque peu d'eau basique pendant les dessiccations. C'est ainsi qu'on a obtenu, dans des essais très ménagés, et à la suite de préparations différentes, des corps renfermant :

C	63,4 et 63,2
H	4,5

En réalité, on a toujours affaire, lors de telles préparations, à un mélange d'anhydride et d'hydrate, partiellement dissocié.

Dans les conditions de dessiccation (à 100°) définies ci-dessus, il se rapprochait d'un système formé de 2 molécules d'hydrate et de 1 molécule d'anhydride, système qui renfermerait :

C	63,91
H	4,54
O	31,55

Mais il reprend à la longue, au contact de l'atmosphère, presque toute l'eau manquante.

L'équivalent de ce corps est déterminé, comme il va être dit, par l'analyse de ses sels. Or cette analyse donne des rapports très voisins de 1 atome de potassium pour 18 atomes

de carbone, c'est-à-dire concordant avec la formule présentée plus haut. Mais on pourrait aussi représenter les analyses, sans trop forcer les nombres, en admettant 20 atomes de carbone dans l'acide humique.

Dans le premier cas, 1 molécule d'acide humique pourrait dériver directement de la condensation de 3 molécules de glucose, avec formation d'une ou plusieurs molécules d'un corps complémentaire plus oxydé, mais dont le carbone demeurerait multiple de 6, tel que C^{6n}, ou bien encore $6\,C^{n}$, $3\,C^{2n}$, $2\,C^{3n}$, etc.

Au contraire, dans le second cas, il conviendrait d'admettre l'élimination d'un composé carboné et plus oxygéné, renfermant un nombre d'atomes de carbone différent, tel que l'acide formique CH^2O^2, ou tout autre. Nous réservons cette question, au point de vue de la théorie générale. Mais, en attendant, nous adopterons provisoirement la formule $C^{18}H^{14}O^6$, pour la commodité de notre exposition.

Des composés analogues ont été préparés (1), comme nous l'avons dit plus haut, par divers observateurs autorisés, tels que Boullay, Malaguti, Fausto Sestini, etc. Les uns paraissent avoir regardé comme un composé spécial (*humine*) les sels de potasse insolubles, et les sels amidés d'ammoniaque, également insolubles, dont nous allons parler et dont ils auraient méconnu l'existence. D'autres auteurs ont attribué le nom d'*humine* à l'acide brun séparé de ses sels, au moyen de l'acide chlorhydrique ou sulfurique; acide brun qu'ils ont regardé à tort comme un corps neutre.

Mulder avait obtenu des corps beaucoup plus voisins des nôtres, sauf les différences notables résultant de ces deux circonstances :

(1) Cf. *Handbuch der Chemie*, von L. Gmelin, 4e édition, 1866, t. VII, p. 1858.

1° Qu'il les desséchait à 165° et même à 195°, température qui détermine des éliminations et des condensations nouvelles, sinon même des séparations de produits pyrogénés gazeux ou volatils;

2° Qu'il croyait séparer l'ulmine, d'un acide ulmique admis par lui, au moyen de l'ammoniaque, tandis que cette base exerce une action beaucoup plus profonde, et forme, en réalité, des sels amidés : les uns basiques et solubles, les autres insolubles. La formation de ces sels amidés, que nous avons constatée (*voir* plus loin), est conforme à l'action générale de l'ammoniaque sur les anhydrides.

En résumé, la méconnaissance des caractères généraux des anhydrides et des acides amidés, mal définis à l'époque déjà lointaine de ces premiers essais, a jeté une grande confusion dans l'interprétation et même dans l'observation des résultats. Nous allons exposer les nôtres, sans les altérer par aucune interprétation systématique.

Pour définir les propriétés et la fonction réelle de l'acide humique sur cet acide, nous avons étudié l'action de l'eau;

L'action de l'oxygène ;

L'action des alcalis proprement dits : potasse, soude, baryte, chaux ;

Enfin l'action de l'ammoniaque.

II. — *Action de l'eau.*

L'anhydride humique pur s'hydrate peu à peu et lentement, avec dégagement de chaleur, sous l'influence de l'eau, et il tend à se changer dans un hydrate en partie dissocié, mais qui ne peut être obtenu avec certitude qu'après avoir traversé une combinaison alcaline.

Cet hydrate, en effet, est régénéré aussitôt lorsqu'on

traite l'anhydride par un alcali, puis qu'on en sépare à froid l'alcali au moyen d'un acide énergique, tel que l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Mais l'hydrate complet, avec sa composition normale, n'a qu'une existence temporaire. Abandonné à lui-même, dans un air sec, il ne tarde pas à se dissocier de nouveau et à revenir vers un certain terme d'équilibre stable, mélange d'anhydride et d'hydrate, qui a été défini plus haut par l'analyse (p. 125).

Une dessiccation prolongée, vers 110° ou 120°, change ce mélange en anhydride normal, comme le montrent également les analyses présentées plus haut (p. 123).

Quoi qu'il en soit, l'anhydride pur et l'hydrate dissocié se comportent à peu près de même à froid, en présence de l'eau; sans doute parce que l'anhydride commence par fixer une certaine quantité d'eau.

Le corps en poudre (2 grammes par exemple), étant délayé dans 5 fois son poids d'eau (10 grammes), produit d'abord une masse fluide; puis elle s'épaissit : le composé se gonfle peu à peu et finit par acquérir une consistance gélatineuse. Il se comporte donc comme un colloïde.

En présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (au tiers), au contraire, le composé ne se gonfle guère, et la liqueur demeure fluide.

Mais revenons à la matière traitée simplement par 5 fois son poids d'eau pure.

Si l'on ajoute alors au système une quantité d'eau égale à la première (10 grammes), au bout d'une heure de contact, on peut jeter le système sur un filtre : il s'en écoule peu à peu un liquide brunâtre, dont le volume a été trouvé à peu près égal à celui de l'eau ajoutée en dernier lieu. Ce liquide présente une légère réaction acide; mais il ne

renferme pas en réalité un acide complètement exempt d'alcali.

En effet, lorsque nous avons cherché à déterminer la solubilité dans l'eau pure de l'acide humique, nous n'avons pas réussi à y parvenir, parce que la matière initiale retenait constamment des traces d'un sel de potasse acide et peu soluble, mais qui se dissolvait dans l'eau de préférence.

Donnons quelques détails à cet égard, afin de mieux définir les propriétés de l'acide humique. Cet acide, séparé de son sel de potasse par l'acide chlorhydrique en excès, a été lavé pendant longtemps et avec des masses d'eau considérables, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offrît plus aucune réaction acide ou alcaline appréciable et ne donnât lieu à aucun précipité immédiat avec le nitrate d'argent.

Il convient de ne pas attendre au delà de quelques minutes pour observer ce dernier précipité; autrement, on obtiendrait toujours quelque chose, le nitrate d'argent étant réduit à la longue, en formant un dépôt qui renferme à la fois de l'argent métallique et un composé organique.

Ce terme une fois atteint, c'est-à-dire la liqueur ne donnant aucun trouble immédiat avec le nitrate d'argent, on a continué à laver à froid l'acide brun avec de l'eau distillée, ajoutée en plusieurs fois et par lixiviation, c'est-à-dire en laissant chaque fois la masse s'égoutter et recueillant la liqueur filtrée. Puis on a évaporé cette liqueur au bain-marie : ce qui a laissé, dans un essai fait avec 500 centimètres cubes d'eau, $0^{gr},1495$ de matière noire, séchée à 110°. Mais cette matière laissait encore des cendres.

On a continué les lavages, toujours à froid. 1300 centimètres cubes d'eau recueillis consécutivement, ont laissé après évaporation, quelques centigrammes de résidu fixe à 110°.

Cette matière, une fois séchée à 110°, était devenue très

peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communiquait cependant une coloration brune assez intense. On l'a brûlée dans une nacelle par l'oxygène libre, en tenant compte du carbone contenu dans l'acide carbonique des cendres.

On a obtenu ainsi, pour 100 parties de matière combustible :

C..............................	63,7	
H..............................	4,4	100
O..............................	31,9	

Mais cette matière était associée avec un poids notable de matière minérale ; car elle a fourni, pour 100 parties de combustible :

Cendres.............................. 9,74.

Ces cendres ne contenaient pas de chlorure.

La composition de la matière que nous venons d'étudier est sensiblement celle du sel monopotassique (presque insoluble) dont il sera question plus loin. D'où il résulte que la substance soluble dans l'eau, obtenue par le lavage final, ne serait autre que ce sel ; une petite quantité ayant été retenue obstinément par l'acide humique, malgré les traitements chlorhydriques et les lavages. Cette quantité peut paraître négligeable par rapport à la masse insoluble primitive, attendu qu'elle ne fournit qu'un poids de cendres presque insensible pour cette masse totale. Mais elle devient sensible pendant les lavages, parce qu'elle se dissout de préférence.

En raison de cette circonstance, la solubilité propre dans l'eau de l'acide humique absolument pur demeure incertaine ; mais elle doit être ou nulle, ou excessivement faible.

III. — *Action de l'oxygène.*

Nous avons étudié l'action de l'oxygène sur l'acide humique, tant sur l'acide pur, qu'en présence des alcalis.

Avec l'acide pur, l'action à froid est insensible ou douteuse, même au bout d'un temps considérable, dans l'obscurité ; la composition de ce corps demeurant la même. La lumière détermine une oxydation très lente, qui sera étudiée ailleurs. Mais, en présence des alcalis, il y a absorption rapide d'oxygène, surtout au début ; quoique cette absorption s'effectue en dose moindre que nous ne l'avions supposé d'abord.

Deux expériences suivies ont été exécutées, en opérant sur le mercure.

Première expérience. Action de courte durée (deux jours).

Acide humique....	5 grammes.		
Eau..............	29 »		
Potasse..........	5 cent. cub.	Renfermant.	$2^{gr},16$ K^2O

On a introduit dans l'éprouvette, le 17 octobre 1890 :

Oxygène initial...................... $62^{cc},7$

$t = 15°$; $h = 0^m,747$;

Gaz saturé de vapeur d'eau.

Après quarante-huit heures, le 19 octobre 1890, il subsistait :

Oxygène final........................ $22^{cc},1$

$t = 15°$; $h = 0^m,747$;

Gaz humide.

D'après ces chiffres, le volume brut du gaz absorbé s'élevait à $40^{cc},6$, dans les conditions de température, pression et humidité, définies ci-dessus.

Cela fait environ 1 centième, en poids, d'oxygène absorbé en quarante-huit heures : soit un peu plus d'un tiers d'atome d'oxygène pour une molécule d'acide humique $C^{18}H^{16}O^{7}$, d'après les rapports

$$3C^{18}H^{16}O^{7}+O$$

Dans ces conditions, un cinquième sensiblement (0gr,967) de la matière humique était devenue soluble dans l'eau à l'état de sel potassique : d'après un dosage opéré après précipitation de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique et lavage en dessiccation à 100° du précipité.

Deuxième expérience. Action prolongée (un mois).

Du 26 septembre au 26 octobre 1890.

Acide humique....	10 grammes.		
Eau..............	78 »		
Potasse..........	5 cent. cub.	Renfermant.	2gr,16 K^2O

Oxygène initial......... 94 centimètres cubes.

$t=21°$; $h=0^m,763$;

Gaz humide.

La matière se gonfle sous l'influence de l'eau et de l'alcali, de façon à emprisonner complètement le liquide.

Le 6 octobre, presque tout l'oxygène étant absorbé, on ajoute :

Oxygène............... 50 centimètres cubes.

$t=18°$; $h=0^m,757$;

Gaz humide.

Le 15 octobre, nouvelle addition :

Oxygène............... 95 centimètres cubes.

$t=15°$; $h=0^m,750$;

Gaz humide.

Dans le cours de ces additions successives d'oxygène, l'absorption de l'oxygène, rapide au début, s'est ralentie

ensuite ; mais à aucun moment elle n'a eu lieu régulièrement, en raison de la viscosité extrême du liquide, qui empêchait le renouvellement des surfaces. Chaque fois, l'absorption exigeait une agitation violente et prolongée et elle cessait presque entièrement dans l'intervalle. Pendant la dernière semaine, elle était presque entièrement arrêtée, même avec le concours de l'agitation. Si celle-ci avait pu être continue, il est probable que la limite aurait été atteinte dans un temps plus court, et poussée plus avant.

Le poids total de l'oxygène absorbé dans ces conditions, tout calcul fait, s'élevait à 0^{gr},195 ; soit 2 centièmes, c'est-à-dire sensiblement

$$3C^{18}H^{16}O^{7}+O^{2}.$$

L'action de l'oxygène était tellement ralentie à la fin de la seconde expérience, en raison de l'impuissance soit chimique, soit mécanique du produit à en prendre davantage, que son absorption ne montait pas à 1 centimètre cube, au bout de trois jours. Il n'a pas paru opportun de la pousser plus loin.

On a alors retiré la matière du tube ; on l'a délayée dans l'eau et jetée sur un filtre : ce qui l'a partagée en deux portions, une partie soluble, une partie insoluble.

Ces deux portions étaient toutes deux constituées par des sels de potasse.

Sel insoluble. — On a lavé la partie insoluble avec de l'eau froide, jusqu'à absence d'alcalinité : ce qui a exigé un lavage extrêmement prolongé.

La matière, desséchée ensuite à 100°, était brun foncé, dure et cornée. Elle pesait 8^{gr},5. Elle renfermait, dans cet état :

C..................................	56,8
H..................................	3,9
O..................................	30,2
K..................................	9,1

Cette matière a été traitée par l'acide chlorhydrique étendu et tiède, employé en excès. On a délayé le tout avec soin, puis lavé par décantation, d'abord; enfin sur un filtre.

On a terminé en séchant à 100° la matière insoluble. L'acide brun ainsi isolé renfermait

C	63,8
H	4,6
O	31,6

Cendres sensiblement nulles.

Cette composition est celle de l'acide humique, mélangé d'anhydride : ce qui signifie que la partie insoluble obtenue ci-dessus consiste en matière inaltérée, protégée sans doute contre l'action de l'oxygène par la matière oxydée qui l'enveloppait.

La formule du sel de potasse insoluble, que l'acide initial est susceptible d'engendrer (*voir* plus loin) confirme cette interprétation. En effet la composition ci-dessus est fort voisine de celle de l'humate monopotassique insoluble, $C^{18}H^{15}KO^{7}$, soit

C	56,5
H	3,9
O	29,6
K	10,0

La partie organique du sel de potasse insoluble que nous venons d'analyser représente dès lors : $7^{gr},75$.

Sel soluble. — La liqueur qui renfermait ce sel, laquelle résultait des lavages précédents, a été traitée par l'acide sulfurique étendu, en excès, employé à froid. Ce qui en a séparé l'alcali sous forme de sulfate, en laissant un acide brun, à l'état insoluble. On a lavé ce dernier par décantation, puis sur un filtre; enfin on l'a séché à 100°. Le produit ainsi obtenu pesait $2^{gr},15$.

Ce poids, joint à 7,75, fait $9^{gr},9$: c'est-à-dire que les deux produits insolubles réunis représentent sensiblement le poids de l'acide humique primitif (10 grammes) : vérification qui subsiste approximativement, même en tenant compte des 2 centièmes d'oxygène fixé. Il n'y a donc pas d'autre produit d'oxydation soluble : nous disons qui se soit formé en dose notable, c'est-à-dire supérieure à 3 centièmes du poids du produit initial. En réalité, ce déficit de 3 centièmes se réduirait presque à rien, si l'on tenait compte des pertes et erreurs inévitables dans ce genre d'essais et de l'état d'hydratation variable des produits.

La matière soluble dans la potasse, mais insoluble dans les acides étendus, est, comme on pouvait s'y attendre, un acide plus oxygéné que l'acide humique, quoique toujours de nature brune. En effet, cette matière ayant été précipitée, comme il vient d'être dit, par l'acide sulfurique étendu, lavée, puis séchée à 100°, constituait un produit brun noirâtre, corné, dont l'analyse a donné :

C	58,6
H	4,7
O	36,7

Cendres nulles.

Le produit ne renfermait donc plus que C = 58,6, au lieu de C = 63,8, composition initiale.

Ajoutons que ces nombres répondent sensiblement à ceux que l'on peut calculer en tenant compte du poids relatif de la partie soluble dans la potasse et en supposant qu'elle contienne tout l'oxygène fixé pendant le cours de l'expérience. On obtient en effet, en faisant exactement ce calcul, indépendamment de toute formule systématique :

C	58,7
H	4,3
O	37,0

Résultat qui constitue une nouvelle vérification du caractère véritable de la réaction.

Pour traduire cette relation empirique en formules, il suffit d'admettre que la portion d'acide humique, réellement oxydée, a fixé $O^2 = 32$ grammes, par molécule. Or le poids de cette portion est connu, puisqu'il répond uniquement à l'acide du sel de potasse soluble, d'après les analyses qui précèdent.

On obtient ainsi, pour le produit de cette oxydation, la formule approximative $C^{18}H^{16}O^9$, laquelle exige :

C	57,5
H	4,3
O	38,0

Nombres fort voisins de ceux de l'analyse précédente.

On peut admettre dès lors que cette formule exprime, sinon l'équation rigoureuse du phénomène, du moins sa caractéristique générale.

Nous avons observé encore que, lorsque l'acide humique est traité par la potasse en présence de l'air, et que la masse est maintenue très longtemps en contact avec l'atmosphère, la composition de la partie soluble (après séparation de la potasse) tend à se rapprocher de la précédente, d'après les analyses : ce qui se comprend aisément, en raison de l'absorption de l'oxygène atmosphérique. C'est là une cause d'altération dont il est indispensable de tenir compte dans l'étude de l'acide humique et de ses sels ; ceux-ci devant être étudiés au bout d'un temps très court et obtenus ou traités autant que possible dans des flacons complètement remplis de liquide et exempts d'air.

IV. — *Action des alcalis en général.*

Nous avons examiné l'action des alcalis : potasse, soude, baryte, chaux, ammoniaque, sur l'acide humique.

Les bases fixes déterminent l'hydratation complète de la portion d'anhydride mélangée avec l'acide lui-même. En même temps, elles forment avec l'acide divers composés suivant des proportions différentes et qui attestent le caractère polybasique de l'acide. Tels sont :

1° Un sel monobasique, insoluble, et qui subsiste, même après des lavages extrêmement prolongés à l'eau froide;

2° Un sel tribasique, insoluble, mais que l'eau décompose peu à peu, à froid, et dont elle finit par extraire les deux tiers de l'alcali, primitivement fixé :

3° Un sel plus basique encore, et qui se distingue parce qu'il est soluble.

Ces phénomènes ont été observés surtout avec la potasse et la soude ; mais ils se manifestent aussi, comme on le verra tout à l'heure, avec la baryte et la chaux.

La formation des sels potassiques et sodiques insolubles mérite particulièrement d'être remarquée : elle détermine la séparation presque totale de la potasse et de la soude, dans leurs solutions aqueuses, même étendues, et elle doit jouer un certain rôle dans les réactions physiologiques exercées entre les racines des plantes et la terre végétale.

L'ammoniaque agit différemment des autres alcalis : elle produit avec l'anhydride humique un acide amidé spécial, ou, pour mieux dire, les sels ammoniacaux de cet acide amidé. Une portion de l'azote ammoniacal passe ainsi à l'état de composé organique stable et insoluble, sous

l'influence de l'acide humique : réaction également fort intéressante dans les études relatives à la terre végétale.

V. — *Action de la potasse.*

Ces indications générales étant données, passons au détail des faits observés, en commençant par la potasse.

On a pris 100 grammes d'anhydride humique, et 2 litres d'une solution de potasse, renfermant 200 grammes de potasse supposée anhydre (K^2O). On a délayé le tout dans un flacon bien rempli, afin d'éviter l'intervention de l'oxygène de l'air, et on a laissé en contact pendant quatre jours.

La dose d'eau indiquée ci-dessus est nécessaire, si l'on veut obtenir à la fois une matière insoluble et une liqueur proprement dite. En effet, si l'on opère avec une dose d'eau moindre, par exemple, avec 10 grammes de matière noire et 50 centimètres cubes de la solution de potasse, le tout se prend en une masse gélatineuse au bout de quelques minutes.

Soit donc l'anhydride humique traité à froid pendant quatre jours, par 20 fois son poids d'une solution de potasse au dixième. Au bout de ce temps, la partie insoluble s'était gonflée considérablement et était surnagée par un liquide.

On a décanté ce dernier, remplacé le liquide enlevé par de l'eau pure, et répété cette opération, jusqu'à séparation de la majeure partie de l'alcali.

Finalement, on a jeté la masse sur un filtre sans plis, et on l'a lessivée à froid avec des quantités ménagées d'eau pure, en laissant chaque fois l'eau s'écouler en totalité. On a poursuivi cette lixiviation méthodique, jusqu'à ce que le liquide écoulé n'eût plus de réaction alcaline sensible : 8 litres d'eau ont suffi.

Sel monopotassique insoluble.

Le produit qui restait sur le filtre était un sel de potasse insoluble, que nous allons étudier d'abord ; réservant, pour les examiner ensuite, les autres sels de potasse, tant insolubles que solubles, obtenus dans le cours de la préparation précédente.

Donnons l'analyse de ce sel monopotassique ; puis nous examinerons l'action qu'il éprouve de la part de l'eau froide en grand excès, celle de l'eau chaude et celle enfin des acides acétique, chlorhydrique, carbonique étendus.

1. *Analyse.* — Le sel, séché à 100°, pesait 73 grammes. Il constituait, après dessiccation, une matière noirâtre, cornée, dure et brillante ; sa poudre était brun foncé.

Il renfermait, sur 100 parties :

C	53,9
H	3,9
O	32,3
K	9,9

La formule $C^{18}H^{15}KO^{7} + H^{2}O$ exige

C	54,0
H	4,2
O	32,0
K	9,8

L'eau d'hydratation admise ici peut être enlevée par une dessiccation un peu plus énergique.

2. *Action de l'eau froide.* — Pour vérifier l'existence réelle d'un tel sel de potasse, en tant que composé relativement stable à l'égard d'un excès d'eau, on avait conservé une fraction exactement connue, le dixième environ, du composé précédent, sans la dessécher. On en a continué le lavage sur le filtre, avec 4 litres d'eau à froid. Le produit, séché ensuite,



pesait $8^{gr},4$. Ses propriétés physiques étaient les mêmes que celles du corps précédent.

Il renfermait

K....................................	9,71.

On voit que l'eau froide n'avait guère enlevé d'alcali en proportion notable et de préférence au reste, dans cette matière. Cependant, sous l'influence de masses énormes d'eau, la dissociation peut devenir sensible.

Le composé que nous venons de décrire paraît identique avec l'ulmine de Malaguti, qui y aurait méconnu la présence de la potasse. Toutefois, le contact très prolongé de l'oxygène en présence des alcalis peut aussi concourir à abaisser le titre en carbone, d'après ce qui précède.

3. *Action de l'eau chaude.* — Examinons maintenant l'action de l'eau chaude sur le sel monopotassique.

On a prélevé sur la masse humide 25 grammes de matière, renfermant $4^{gr},2825$ de matière sèche (à 100°) et, par conséquent, 6 fois son poids d'eau, d'après une détermination faite sur un échantillon similaire.

On les a délayés dans 500 centimètres cubes d'eau, c'est-à-dire dans 120 fois environ le poids de la matière sèche. On a fait bouillir pendant une heure, filtré et lavé le produit insoluble, avec 500 centimètres cubes d'eau chaude.

Après cette opération, la matière restée sur le filtre a été desséchée à 100°. Elle pesait $3^{gr},45$. Elle a donné à l'analyse :

C....................................	52,9
H....................................	3,9
K....................................	8,4

Résultats peu différents des précédents et qui attestent la grande stabilité du sel de potasse examiné.

Quant à la partie dissoute par l'eau chaude pendant ces

opérations, elle pesait (la liqueur étant évaporée et le résidu séché à 100°) $0^{gr},70$. La somme

$$3^{gr},45 + 0,70 = 4^{gr},15$$

est aussi voisine de 4,8 qu'on peut l'espérer dans des essais de ce genre, où l'on opère par comparaison avec des échantillons similaires, mais non tout à fait identiques.

L'analyse du dernier produit (soluble dans l'eau chaude) a fourni :

C	44,9
H	4,0
O	34,1
K	17,0

Comme il résulte d'une dissociation lente par l'eau du sel insoluble, on serait peu fondé à en tirer une formule. Nous nous bornerons à remarquer que, dans cette liqueur renfermant des humates solubles, le rapport du carbone au métal est voisin de $C^{18} : K^2$.

D'ailleurs, la dose totale du potassium dans le corps primitif étant égale à $0^{gr},42$, l'on a retrouvé dans les analyses $0^{gr},41$ de cet élément, en réunissant les produits solubles et insolubles.

4. *Action de l'acide acétique.* — Le sel monopotassique humide (soit 25 grammes, renfermant $4^{gr},28$ de matière sèche à 100°) a été délayé dans un mélange formé de 200 centimètres cubes d'eau froide et de 28 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on a filtré et lavé avec de l'eau froide le résidu insoluble. On a obtenu :

	gr.
Dans les eaux de lavage. Potassium, K =	0,408
Dans la partie insoluble .... K =	0,020

On voit par là que l'acide acétique sépare la presque totalité de la potasse du sel insoluble.

Cependant il y a un certain partage, 5 centièmes environ de la potasse demeurant unis à l'acide humique, dans les conditions précédentes, où l'acide acétique était employé en grand excès : soit 50 molécules environ d'acide acétique pour 1 molécule d'acide humique. Il est probable qu'il se produit, dans ces circonstances, un sel insoluble, distinct du sel monopotassique et renfermant un grand excès d'acide, sel analogue aux silicates avec excès de silice.

5. *Action de l'acide chlorhydrique.* — Le sel monopotassique humide (soit 30 grammes, renfermant 5gr,34 de matière sèche à 100°) a été délayé dans 170 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième. On a laissé digérer à froid pendant vingt-quatre heures; puis on a dosé la potasse dissoute par l'acide chlorhydrique.

On a trouvé

K.................................. 0gr,5316.

Le produit initial contenait

K.................................. 0gr,5318.

L'acide chlorhydrique employé en grand excès, soit 55 molécules environ pour 1 d'acide humique, enlève donc, à froid, la totalité de la potasse.

Le produit insoluble, après lavage et dessiccation à 100°, renferme :

C..................................	63,5
H..................................	4,5

Traces insensibles de cendres.

C'est la composition normale du produit obtenu, après hydratation (c'est-à-dire du mélange d'hydrate et d'anhydride, défini plus haut.

Cependant, si l'on met l'acide humique en présence d'une solution neutre de chlorure de potassium, il y a l'indice d'un léger partage.

Par exemple, 25 grammes d'anhydride humique étant laissés en contact à froid avec 125 centimètres cubes d'une solution qui contenait 4 centièmes de chlorure de potassium, pendant quatre jours, la solution s'est colorée légèrement et il y a eu mise en liberté d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Après cette durée de contact à froid, la matière d'ailleurs n'était pas gonflée sensiblement. On a trouvé dans la liqueur filtrée, rapportée à 125 centimètres cubes :

Acide chlorhydrique libre........... $0^{gr},0375$.

On a chauffé le même mélange à 100°. La matière noire s'est gonflée notablement, et la décomposition a été un peu plus loin. On a trouvé cette fois $0^{gr},080$ d'acide chlorhydrique mis en liberté.

Ce déplacement d'une trace d'acide chlorhydrique par l'acide humique, si faible qu'il soit, mérite d'être noté, comme susceptible de jouer un rôle dans le pouvoir absorbant de la terre végétale. Il répond à la formation d'un sel insoluble, avec grand excès d'acide humique, sel analogue aux polysilicates.

6. *Action de l'acide carbonique.* — L'acide carbonique n'exerce qu'une action très faible sur le sel monopotassique ; même par le contact prolongé d'une solution saturée et avec le concours d'un courant gazeux. Cependant une dose de potasse sensible, quoique faible, est ainsi enlevée ; et si l'on renouvelait l'eau continuellement, comme il arrive dans un sol irrigué ou baigné par la pluie, on finirait certainement par éliminer des doses d'alcali notables.

Pour préciser, disons que l'acide carbonique n'a pas fourni

de précipité dans une solution claire d'humate de potasse avec excès d'alcali.

Voici une autre expérience comparative, qui met en évidence suivant quelle mesure le partage d'alcali peut être opéré entre l'acide humique et l'acide carbonique.

L'acide humique, agité avec une solution renfermant un poids de potasse égal au sien, en présence de 100 fois son poids d'eau, puis filtré après quatre jours de contact, a donné :

		gr.
Dans les eaux de lavage,.......	$K^2O =$	3,14
Tandis que le précipité retenait,	$K^2O =$	1,57

Dans un essai parallèle, au lieu de filtrer aussitôt après le contact, on a fait agir un courant prolongé d'acide carbonique sur la masse, mélange de liqueur et de sel insoluble ; on a laissé digérer à froid, puis filtré. On a obtenu ainsi dans les eaux de lavage : $K^2O = 3^{gr},48$.

On voit que l'acide carbonique, même dans ces conditions d'action prolongée, n'avait déplacé, à froid, que très incomplètement l'acide humique ; puisqu'il ne lui avait enlevé que $3,48 - 3,14 = 0^{gr},34$ de potasse K^2O, soit le cinquième environ de la dose que l'acide humique avait fixée en présence de l'eau pure.

7. *Précipitation de la potasse par l'acide humique.* — La formation du sel monopotassique, que nous venons d'étudier, a lieu même avec la potasse (en excès) dissoute dans 120 fois son poids d'eau : l'anhydride humique en levant à l'eau la dose d'alcali nécessaire pour constituer le sel insoluble.

On peut même dépouiller ainsi presque entièrement de potasse une solution aqueuse, fût-elle très étendue.

Ainsi, par exemple, 5 grammes d'anhydride humique, et 600 centimètres cubes d'une solution contenant $0^{gr},565$ de potasse (K^2O), ayant été agités ensemble pendant quatre jours

à froid, puis filtrés, nous avons trouvé que la matière initiale, après lavages prolongés, avait conservé les 10,7 centièmes de son poids de potasse (K^2O).

D'après l'analyse, en effet, le produit insoluble ainsi, après lavages contenait.................... 0gr,536 de potasse.

Tandis que la liqueur isolée par filtration et lavages, liqueur un peu visqueuse, retenait en dissolution seulement.............................. 0gr,029 de potasse.

Cette dernière potasse maintenait d'ailleurs en dissolution un certain poids d'acide humique (précipitable par l'acide sulfurique), poids égal à 0gr,075, d'après pesée.

Dans cet essai, la potasse et l'acide avaient été employés à dessein en doses sensiblement équivalentes.

A fortiori, la solution alcaline perdrait-elle la presque totalité de sa potasse, si l'acide humique était en excès.

Cette aptitude de l'acide humique à former des sels potassiques insolubles est une circonstance dont il est essentiel de tenir compte dans l'étude des réactions de la terre végétale, laquelle renferme des composés du même ordre.

Sel potassique tribasique insoluble.

Le composé monobasique insoluble qui vient d'être décrit, s'obtient par un lavage prolongé. Il a paru intéressant de déterminer la potasse fixée du premier coup sur l'anhydride humique, toujours à l'état insoluble, c'est-à-dire unie au composé qui demeure sur le filtre et sans aucun lavage ultérieur. Or, en opérant en présence d'un excès d'alcali, on a trouvé cette dose triple de la précédente.

Voici les détails des expériences :

Premier essai. — On a opéré en présence de la potasse (K^2O) au dixième, c'est-à-dire 47gr,1 de cet alcali (supposé



anhydre) étant dissous dans 500 centimètres cubes de liqueur et celle-ci mise en présence de 50 grammes d'acide humique : dans ces conditions, l'acide absorbe peu à peu la liqueur et se gonfle extrêmement. Au bout de quatre jours, on a jeté la masse sur un filtre, de façon à isoler la partie liquide sans aucun lavage.

L'opération est rendue fort lente par la viscosité de la matière. On l'a exécutée sous une cloche, pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air. On recueille le liquide sirupeux qui filtre, on le pèse et on le titre alcalimétriquement (par le procédé de la touche, sur une bandelette de papier de tournesol rougi).

En opérant ainsi, et en admettant d'une part que le liquide demeuré imbibé dans la masse possède la même composition que le liquide filtré, et d'autre part que le volume total du liquide filtré et du liquide imbibé est égal à 500 centimètres cubes, hypothèse dont l'inexactitude ne saurait modifier les résultats que dans une faible mesure, à cause de la dilution des liqueurs; ceci étant admis, dis-je, on peut calculer le poids de la potasse fixée à l'état insoluble par l'acide humique.

On trouve ainsi, pour les 500 centimètres cubes de la liqueur ci-dessus:

	gr.
K^2O demeurée dissoute...	32,2
K^2O fixée à l'état insoluble...	14,9

Pour connaître le rapport entre l'alcali et l'acide humique, dans la partie insoluble et dans la partie soluble, on a précipité par l'acide sulfurique étendu l'acide dissous dans une fraction donnée de la liqueur filtrée. On l'a lavé, séché, pesé, et on a calculé, à l'aide de cette donnée, le poids contenu dans la liqueur totale : on a trouvé ainsi qu'il y avait

$5^{gr},4$ d'acide humique dissous, le poids initial de cet acide étant de 50 grammes. On voit que la partie insoluble en renferme $44^{gr},6$. Nous avons, dès lors, dans la partie insoluble, préparée directement et sans lavages avec la potasse au dixième, les rapports pondéraux suivants :

Acide humique	89,2
Potasse (K^2O)	29,8

Soit pour 100 parties d'acide :

K^2O fixée	33,5

Mais 100 parties d'acide humique fixent, d'après ce qui précède, 11,0 de potassium, c'est-à-dire 13,2 de potasse K^2O, pour former un sel monopotassique insoluble et stable. On voit dès lors que l'un des sels basiques insolubles contient à peu près le triple d'alcali du second, et qu'il s'approche de la composition

$$C^{18}H^{12}K^3O^7 + nH^2O.$$

Il l'atteindrait sans doute, si l'on pouvait prévenir entièrement l'action dissociatrice de l'eau, et surtout si l'hypothèse faite dans le cours des calculs était plus exactement justifiée. C'est ce qui nous a engagés à exécuter l'essai qui suit et qui est tout à fait démonstratif sous ce rapport.

Second essai. — On a opéré avec les mêmes doses relatives d'acide humique et de potasse, mais en employant une quantité d'eau décuple : ce qui a rendu la filtration plus aisée, la séparation entre la liqueur et la partie insoluble plus exacte, et les calculs plus certains.

Or, dans ces conditions,

	gr.
La potasse fixée (K^2O) s'est élevée à	31,4
L'acide humique demeuré insoluble	79,2

On a donc obtenu, pour 100 parties d'acide,

K^2O fixée .... 39,6.

Cette fois, le sel insoluble, et plus nettement isolable que ci-dessus sans aucun lavage, contenait à peu près exactement le triple de la potasse (K^2O) fixée dans le sel insoluble qui résiste à des lavages prolongés : il répondait bien aux rapports moléculaires

$$C^{18}H^{13}K^3O^7.$$

On ne saurait prétendre à une précision plus grande dans des essais de ce genre.

Ainsi les faits observés prouvent qu'il se forme, par réaction directe, en présence d'un excès d'alcali, un sel de potasse tribasique, insoluble, colloïdal, que les lavages prolongés à froid décomposent, en lui enlevant une portion de l'alcali qu'il renferme.

Sel potassique polybasique soluble.

Il existe un troisième sel de potasse, dérivé de l'acide humique, sel soluble et renfermant un excès d'alcali. Mais l'eau qui le dissout, contenant en même temps une dose notable d'alcali libre, la formule véritable du humate polybasique soluble ne saurait être établie par cette voie avec certitude.

Rappelons les faits observés.

Dans le premier essai exposé ci-dessus, le rapport entre l'acide dissous et la potasse contenue au sein de la liqueur a été trouvé :

	gr.
Acide humique dissous	5,4
K^2O dissoute	32,2

Dans le second essai, exécuté avec des liqueurs dix fois plus étendues :

Acide humique dissous..................	20,8
K^2O dissoute...........................	15,3

Rapport voisin de 6 équivalents de potasse pour 1 molécule d'acide. Mais de tels rapports n'offrent rien de nécessaire, étant donné les conditions de ce genre d'expérience.

Dans un autre essai, on a cru utile de recueillir et d'isoler la portion d'acide humique ainsi dissoute, afin de la soumettre à l'analyse et d'en vérifier la composition. On a choisi à dessein, pour cette vérification, l'expérience où l'acide dissous s'est trouvé en présence de la plus forte dose relative d'alcali. On a vu plus haut, comment 100 grammes d'anhydride humique ont été mis en présence à froid de 2 litres d'une liqueur, renfermant 200 grammes de potasse supposée anhydre (K^2O). Après un contact de quatre jours, on a filtré. La partie insoluble a été examinée, et on a dit comment, après lavages prolongés à froid, elle s'est réduite à l'état de sel monopotassique insoluble et stable, retenant un dixième environ de son poids de potassium : soit $9^{gr},9$ environ, d'après les dosages et pesées précédents.

La liqueur filtrée renfermait dès lors 188 grammes de potasse (K^2O). On y a ajouté un excès d'acide sulfurique, et on a recueilli et lavé le précipité. Ce précipité, bien lavé et séché à 100°, pesait 18 grammes ; c'est-à-dire que le poids de la potasse qui l'avait fourni était décuple de celui de l'acide humique. Après la dessiccation à 50°, et surtout à 100°, ce produit constituait une matière brune cornée, presque insoluble dans l'eau.

L'analyse de cet acide humique, séché à 100°, a donné :

C..	64,7
H..	4,5

Elle montre qu'il ne diffère pas sensiblement de l'acide primitif; car les nombres observés sont également compris entre l'anhydride et l'hydrate humique, et ils représentent un mélange dissocié de ces deux corps, de l'ordre de ceux qui ont été obtenus plus haut, au moyen de l'acide chlorhydrique.

La potasse détermine-t-elle quelque dédoublement ou transformation de l'acide humique ?

Ceci étant établi, il a paru utile de nous assurer si la totalité de l'acide humique employé au début de cette expérience, ou sensiblement, reparaît réellement sous la forme d'acide humique avec sa composition initiale : en tenant compte à la fois de l'acide contenu tant dans le sel insoluble que dans le sel soluble.

On a vérifié à cet effet la composition de l'acide séparé de ces deux sels, ainsi qu'il vient d'être dit; composition qui est celle des mélanges ordinaires d'anhydride et d'hydrate. Ajoutons que les poids réunis de l'acide humique, uni à la potasse sous la forme de sel insoluble, et de l'acide uni au même alcali, sous la forme de sel basique soluble, représentaient les 95 centièmes du poids initial dans notre expérience.

Cependant, pour pousser l'étude jusqu'au bout, il est nécessaire de tenir compte de cette circonstance qu'une petite quantité de matière demeurait encore dissoute, après l'action de l'acide sulfurique étendu et froid sur la liqueur. Nous nous sommes attachés à en poursuivre l'examen. En chauffant la liqueur, la matière dissoute s'est précipitée peu à peu. Recueillie, lavée et sechée à 100°, elle se présentait comme une matière brune, dure, cornée, brillante. Elle a fourni à l'analyse :

C	62,4
H	4,6
K	0,9

C'était donc encore là de l'acide humique, il est demeuré dissous parce qu'il retenait encore une petite quantité de potasse, que l'acide sulfurique n'avait pas complètement séparée, sans doute faute d'un excès suffisant de cet acide. Le poids de la matière organique de cette fraction s'élevait, d'après pesée, aux 3 centièmes du poids de l'acide humique initial. Nous avons donc retrouvé en tout les 98 centièmes de l'acide humique primitif.

Poussons plus loin encore. Après la séparation du corps précédent, la liqueur restait encore teintée légèrement. On l'a neutralisée par la potasse et on l'a évaporée avec précaution : ce qui a fourni une série de cristallisations de sulfate de potasse, renfermant seulement des traces de matière organique, et, finalement, une seule goutte de matière siru peuse incristallisable.

Tel est le seul produit de transformation qui ait pu être observé dans ces conditions : la dose en est négligeable, à supposer même qu'elle ne réponde pas à une impureté de l'acide humique.

Si nous sommes entrés dans ces détails et dans l'exécution de cette suite méthodique d'essais, c'est afin de rechercher si l'action de la potasse à froid sur l'acide humique donnait lieu à quelque dédoublement, ou formation de composés particuliers. On voit par les faits observés que, dans cette réaction, il se produit surtout des sels insolubles (1), qui retiennent la majeure partie de l'acide humique, et un sel basique soluble du même acide, bien moins abondant ; les poids réunis de l'acide humique contenu dans ces divers composés représentant très sensiblement le poids total de l'acide humique initial.

(1) A l'exception de quelques traces de produits oxydés par l'action de l'air (*voir* plus haut).

VI. —*Action des alcalis.* — *Soude.*

Examinons maintenant l'action de la soude sur l'acide humique. Elle est semblable à celle de la potasse, comme le montrent les observations suivantes.

Premier essai. — On a pris 50 grammes d'anhydride humique, et on les a mis en présence de 31 grammes de soude supposée anhydre (Na^2O), dissoute dans 500 centimètres cubes d'eau. On a laissé pendant quatre jours en contact à froid, sous une cloche; puis on a filtré, toujours sous une cloche, de façon à prévenir l'action de l'acide carbonique atmosphérique. La liqueur obtenue est sirupeuse, visqueuse, et elle filtre très lentement.

On a lavé la partie insoluble à l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau ne fût plus alcaline: ce qui est fort long; puis on a séché le produit à 100° et on l'a analysé. Il contenait :

C	56,31
H	4,30
Na	5,59

La formule $C^{18}H^{15}NaO^7 + H^2O$ exige :

C	55,9
H	4,4
Na	5,9

Ce sel répond donc exactement au sel de potasse monobasique, également insoluble et stable relativement vis-à-vis de l'eau.

D'autre part, on a déterminé la dose de l'alcali que la liqueur renfermait, et l'on en a déduit le poids de la soude fixée à l'état insoluble dès le début et avant tout lavage, en supposant, comme plus haut, que toute l'eau employée constituât une dissolution identique à la liqueur filtrée.

On a trouvé ainsi

Na^2O fixée............................ 8gr,96.

Ce qui répond à

Na.................................... 7gr,94.

C'est un peu plus du tiers du sodium initial.

Second essai. — Un autre essai a été fait avec les mêmes poids relatifs d'acide humique et de soude, mais en présence d'une quantité d'eau beaucoup plus considérable.

Le produit insoluble, après lavage, renfermait cette fois en centièmes:

$$Na = 5,4,$$

c'est-à-dire sensiblement le même chiffre que plus haut.

On ne saurait, d'ailleurs, atteindre une exactitude plus grande avec des produits qui se montrent toujours un peu dissociables par un excès d'eau. Le sel de soude, d'après divers essais, paraît, d'ailleurs, se décomposer ainsi plus facilement que le sel de potasse.

Quant à la soude (Na^2O) fixée dans ce même sel au début et avant aucun lavage elle s'élevait à 9gr,00, soit :

Na = 7gr,98,

chiffre peu différent de celui qu'on a obtenu dans l'essai précédent (7gr,94).

Pour calculer la basicité véritable du sel insoluble formé avant aucun lavage, il est nécessaire de connaître la dose d'acide humique rendue soluble dans l'eau simultanément, par l'excès d'alcali. Nous admettrons la même proportion qu'avec la potasse, soit 20,8 centièmes, c'est-à-dire 10 grammes pour 50 grammes d'acide humique mis en œuvre. Les 7gr,98 de sodium que renferme le sel insoluble répon-

dront alors à 40 d'acide humique contenu dans ledit sel : cela fait 66 grammes de sodium pour 326 grammes d'anhydride, soit sensiblement 3 équivalents de sodium pour une molécule d'acide humique. Le sel insoluble formé tout d'abord même en présence d'une quantité d'eau considérable, parait donc tribasique ; il répondrait à la formule

$$C^{18}H^{13}Na^{3}O^{7} + n\,H^{2}O.$$

C'est la même formule que pour la potasse. Les deux bases forment donc chacune deux sels insolubles similaires, l'un tribasique, obtenu du premier coup et sans lavages ; l'autre monobasique, qui résulte de la dissociation du premier par une grande masse d'eau.

VII. — *Action des alcalis.* — *Baryte.*

Nous avons cru utile de pousser plus loin cette étude, en l'étendant aux terres alcalines solubles, la baryte et la chaux.

Ces deux bases ayant une tendance plus grande à former des sels insolubles que la potasse et la soude, on peut s'attendre à obtenir des résultats moins nets en ce qui touche la formation des sels monobasiques, formés sous l'influence de lavages prolongés. Toutefois la signification générale des phénomènes demeure la même.

Premier essai. — 5 grammes d'anhydride humique ont été mis, à froid, en présence de 328 centimètres cubes d'eau de baryte titrée, renfermant $7^{gr},65$ de baryte, BaO. Au bout de quatre jours, on a filtré : ce qui s'est exécuté facilement et a fourni une liqueur jaune rougeâtre.

On a trouvé, par le titrage alcalimétrique de cette liqueur, le poids de baryum fixé sur la partie insoluble, soit $2^{gr},95$.

Cela fait 59 centièmes du poids de l'acide humique, soit 193 grammes pour 1 molécule initiale :

$C^{18}H^{14}O^{6}$ .... 326 grammes.

Il convient de déduire de ce dernier le poids de l'acide humique entré en dissolution. En admettant 20 pour 100, comme plus haut, on voit que le baryum fixé sur 1 molécule d'acide humique à l'état de sel insoluble, pèserait 240 grammes ; soit un peu plus de 3 équivalents. Mais le chiffre de 20 pour 100 est probablement trop fort.

D'autre part, le produit resté sur le filtre a été lavé, jusqu'à absence sensible de réaction alcaline. Cet épuisement est extrêmement lent.

Après cette opération, le produit resté insoluble a fourni à l'analyse, en centièmes :

C	46,9
H	3,55
Ba	21,0

La dose de baryum répondant à un sel monobasique serait seulement de 16,6. Il y a donc un excès de 5,4 ou du quart environ. Cet excès s'explique par la difficulté d'épuiser entièrement l'action de l'eau sur le sel. Peut-être aussi est-il dû pour une part à la difficulté d'éviter la formation d'un peu de carbonate de baryte, en raison de l'action de l'air, dans ce genre d'opération.

Deuxième essai. — Un autre essai, exécuté avec 5 grammes d'anhydride humique et $7^{gr},65$ de baryte, dissoute dans 3 litres d'eau, a fourni dans le composé insoluble, après lavages prolongés, Ba = 20,6 centièmes ; valeur également trop forte.

Le baryum fixé à l'origine dans cet essai, à l'état insoluble et sans lavages, s'élevait à 56 centièmes ; soit 28 grammes

pour 1 molécule d'anhydride humique; chiffre qui représente un peu plus de 3 atomes (205gr,5).

Tous ces chiffres accusent une tendance de l'acide humique à former avec la baryte des sels basiques insolubles, tendance plus marquée qu'avec la potasse et la soude.

Nous avons reconnu par une autre série d'essais que cette tendance est assez prononcée pour que l'acide humique sépare de l'eau la presque totalité de la baryte ajoutée par fractions successives, jusqu'à 18 centièmes et au delà.

VIII. — *Action des alcalis.* — *Chaux.*

2 grammes d'anhydride humique ont été mis en présence d'un litre d'eau de chaux, qui contenait 1gr,266 de chaux, CaO. Après quatre jours de contact, on a filtré et titré alcalimétriquement.

La chaux fixée ainsi sur l'acide humique, à l'état de sel insoluble, sans aucun lavage, s'élevait à 0gr,457 ;

Soit, pour 326 grammes d'anhydride : 74gr,5 CaO.

Si l'on suppose toujours 20 centièmes d'acide humique rendus solubles par cet alcali, le rapport entre la chaux et l'acide dans le sel insoluble serait 326 : 89 ; chiffre voisin de 3 équivalents de métal, sous les mêmes réserves d'ailleurs que pour la baryte.

Quant au produit insoluble, il a été lavé comme précédemment jusqu'à absence de réaction alcaline dans la liqueur, puis séché à 100°. Il renfermait alors, en centièmes :

C	55.7
H	4,0
Ca	7,4

La dose de calcium qui répondrait au sel monobasique serait 5,5.

L'excès s'explique à la fois par la difficulté d'épuiser l'action de l'eau sur des sels de cette nature, et par la formation de petites quantités de carbonate de chaux.

Nous avons observé encore que l'acide humique, agité avec l'eau de chaux, employée en quantités faibles, enlève entièrement l'alcali à la liqueur, après quelques jours de contact. C'est seulement au delà d'une certaine dose de chaux excédante, que la liqueur demeure alcaline.

IX. — *Action de l'ammoniaque.*

Venons à l'action de l'ammoniaque. Nous l'avons étudiée à froid et à chaud.

Premier essai. — A froid, par une digestion de quatre jours, opérée en vase clos, 50 grammes d'anhydride humique étant mis en contact avec un excès d'ammoniaque étendue (33 grammes au litre), on a obtenu une matière gélatineuse insoluble et une liqueur.

D'après le titre alcalimétrique de la liqueur filtrée, l'anhydride humique aurait fixé dans la portion insoluble et avant tout lavage, $10^{gr},1$ d'ammoniaque; c'est-à-dire les 20,2 centièmes de son poids d'ammoniaque ($AzH^3 = 17$) ren due insoluble : soit environ $4\,AzH^3$ pour le poids initial. Mais ce poids est trop fort, une fraction du sel ammoniacal étant entrée en dissolution.

On a lavé la matière insoluble à l'eau froide, jusqu'à réaction neutre ; ce qui lui a enlevé la plus grande partie de l'ammoniaque ; puis on l'a séchée, à 40°, dans un courant d'hydrogène. Cette opération ne lui a pas enlevé d'ammoniaque en dose sensible, comme on l'a vérifié en dirigeant ensuite l'hydrogène au travers d'une solution titrée d'acide sulfurique.

Cela fait, on a porté le produit à 100°, toujours dans le courant d'hydrogène, ce qui lui a enlevé, au contraire, en dix-huit heures :

0gr,283 d'ammoniaque, soit 0,62 centièmes d'azote.

La perte a eu lieu en dose lentement décroissante pour un temps donné, soit pour chaque heure :

	gr.
Pendant les huit premières heures.....	0,0186
Pendant les cinq heures consécutives..	0,0158
Pendant les cinq dernières heures.....	0,0112

Le résidu pesait 38 grammes. On l'a fait bouillir avec de l'eau et de la magnésie : ce qui a dégagé encore, sous forme d'ammoniaque, une dose nouvelle d'azote, savoir :

Az = 0,76 centièmes.

La chaux sodée, au rouge, a déplacé dans le produit non traité par la magnésie, mais séché à 100° :

2,07 centièmes d'azote (sous forme d'ammoniaque).

En en déduisant les 0,77 déplaçables par la magnésie, il reste à l'état d'azote amidé stable : 1,31 centième.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés, dans une autre portion séchée à 100° : ce qui a fourni pour le sel ammoniacal :

	Centièmes.
C....................................	64,13
H....................................	4,6
Az amidé (dosé plus haut).............	1,31
Azote ammoniacal (d°).................	0,76
Oxygène...............................	29,20

Telle est la composition du sel amidé insoluble et séché à 100°.

D'autre part, la liqueur obtenue par filtration et lavage contenait une certaine dose du sel ammoniacal, avec excès d'alcali. On en a précipité un acide brun, au moyen de l'acide

sulfurique étendu. On a recueilli ce corps, on l'a lavé, séché à 100°. Ce produit pesait 11gr,50. Son analyse a donné :

C	63,25
H	4,80
Az	1,53

Telle est la composition de l'acide amidé contenu dans le sel soluble.

Cette composition ne s'écarte pas notablement de celle de l'acide contenu dans le sel amidé insoluble obtenu plus haut. En admettant que les deux acides amidés constituent un seul et même corps, il existerait deux sels ammoniacaux de cet acide humique amidé, l'un soluble, l'autre insoluble, précisément comme pour les sels de potasse et de soude de l'acide humique.

Les poids réunis des deux produits s'élevaient à 49gr,5, somme qui ne diffère guère du poids de l'acide humique initial; même en tenant compte de la substitution de l'ammoniaque ($AzH^3 = 17$) à l'eau ($H^2O = 18$).

Ce résultat montre qu'il ne s'est formé par l'action de l'ammoniaque aucun autre corps soluble et non précipitable par les acides, du moins en proportion notable.

Ceci étant établi, nous observerons que les nombres obtenus dans l'un et l'autre de ces acides amidés s'accordent suffisamment avec la formule

$$C^{54} H^{47} Az O^{19} = 3 C^{18} H^{16} O^7 + Az H^3 - 2 H^2 O,$$

laquelle exige :

	Centièmes.
C	64,0
H	4,4
Az (non déplaçable par MgO)	1,4

Or ce serait là la formule d'un acide amidé, formé aux

dépens de 2 molécules d'anhydride humique, acide résistant à l'action de la magnésie et comparable à l'acide aspartique.

On voit, par les détails précédents, que cet acide donne un sel ammoniacal insoluble peu stable, lequel perd déjà une partie de son ammoniaque pendant les lavages et la dessiccation.

La dose de l'azote ammoniacal contenu dans ce sel et éliminable, tant par la dessiccation à 100° que par l'action de la magnésie,

$$\text{Soit } 0,62 + 0,76 = 1,38 \text{ centièmes},$$

a été trouvée précisément égale à celle de l'azote amidé, comme l'exige d'ailleurs la théorie.

Le sel initial répond dès lors à un sel ammoniacal de la formule suivante :

$$C^{54}H^{47}AzO^{19}, AzH^3.$$

Deuxième essai. — En chauffant l'anhydride humique avec une solution d'ammoniaque, du même titre que la précédente, à 100°, en tubes scellés, pendant deux heures, on obtient un composé différent, quoique de constitution analogue, mais plus riche en azote, c'est-à-dire dans lequel la substitution amidée est plus avancée. En effet, on a trouvé que l'ammoniaque fixée à l'état insoluble (le produit étant isolé par simple filtration et sans lavages) s'élevait à 9 centièmes. Elle est d'ailleurs combinée sous diverses formes :

5 centièmes environ étant séparables par simple dessiccation; puis le produit, lavé et séché à 100°, a fourni, par la magnésie, à l'ébullition :

Az ammoniacal............... 0,32 centième ;

chiffre qui montre combien l'acidité du composé était faible ; à moins qu'une partie du sel n'ait été changée en amide par cette dessiccation.

Par la chaux sodée, on a obtenu enfin, pour la composition de l'acide lui-même :

Azote amidé..................	3,54 centièmes.

Cette dose est presque triple de l'azote fixé à froid sous la même forme, dans l'expérience précédente (1,3 centième).

Troisième essai. — En employant à 100° une liqueur ammoniacale dix fois plus étendue, prise sous le même volume, l'azote total fixé, après dessiccation à 100°, a été moindre et précisément le même qu'à froid [2,08 centièmes. au lieu de 2,07 (p. 158)]. Le produit contenant :

C....................................	64,6
H....................................	4,6
Azote total (dosé ci-dessus)..............	2,08

Il se rapportait aussi à la même composition que le sel ammoniacal de la page 158.

On voit que l'ammoniaque se fixe sur l'anhydride humique, en fournissant les sels ammoniacaux d'acides amidés d'un caractère spécial, lesquels se rapprochent, par leur stabilité, des acides dérivés de la fonction alcoolique.

D'après l'ensemble de ces observations, l'anhydride humique participe à la fois des propriétés des anhydrides acides et des anhydrides alcooliques, et il est comparable à certains égards aux lactones. Il tend donc à rentrer dans les cadres connus de la Chimie organique. C'est d'ailleurs ce que son origine, en tant que dérivé des glucoses, aldéhydes-alcools polyatomiques, permettait de prévoir. En tout cas, le rôle des matières humiques dans la végétation, pour la fixation de l'azote, aussi bien que pour la fixation des alcalis, tire des expériences actuelles une nouvelle lumière.



DEUXIÈME PARTIE

Recherches calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre.

Nous avons publié, dans les pages précédentes, nos recherches sur l'acide brun qui dérive du sucre de canne et sur la formation de ses deux séries de sels de potasse, de soude, etc., monobasiques et tribasiques, remarquables par leur insolubilité. Ces recherches offrent de l'intérêt, en raison de leur application à la terre végétale et aux réactions des êtres vivants. Nous allons examiner maintenant la chaleur mise en jeu dans la formation de ces sels, dans les changements successifs que l'acide éprouve au contact de l'eau et des alcalis, et d'abord dans la formation de l'acide lui-même, soit au moyen du sucre, soit au moyen des éléments.

I. — *Formation de l'acide humique.*

Commençons par cette dernière formation On a brûlé l'acide humique dans la bombe calorimétrique. L'échantillon employé a été analysé au moment même, afin de tenir un compte précis de son état actuel d'hydratation.

Précisons d'abord ce point.

L'acide humique peut être obtenu sous deux formes limites (p. 122, 123, 128) à l'état d'anhydride $C^{18}H^{14}O^{6}$, par une dessiccation énergique vers 120° à 130°, et à l'état limite d'hydrate $C^{18}H^{14}O^{7}$, au moment même où il est séparé de ses combinaisons alcalines (1), puis séché très rapidement à

(1) Ces formules ont été adoptées par nous provisoirement, d'aprés l'analyse du sel monopotassique insoluble, $C^{18}H^{13}KO^{7}$ (*voir* p. 139).

basse température. Toutefois ce dernier hydrate n'est pas stable et il tend toujours à éliminer, au bout de peu de temps, une certaine dose d'eau ; conformément à ce qui arrive pour certains composés acides organiques ou métalliques très condensés et colloïdaux, pour l'acide silicique, etc. De telle sorte que l'état stable, réalisé par une dessiccation opérée dans les conditions ordinaires, représente un système dissocié, c'est-à-dire un mélange d'hydrate et d'anhydride. Aussi est-il nécessaire d'analyser pour les combustions l'échantillon même sur lequel on opère.

Celui que nous avons brûlé dans la bombe renfermait :

			Moyenne.
C	63,92	63,90	63,91
H	4,64	5,52	4,58
O	»	»	31,51

Pas de cendres sensibles.

Ces nombres répondent au système

$$2\,C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{15}O^{6},$$

c'est-à-dire à un système dissocié au tiers.

Ce composé, pris dans l'état précis qui précède, a été brûlé au sein de la bombe calorimétrique.

Première expérience.

Poids de matière 1gr,259

Période initiale.

min.	o
	11,220
1	11,220
2	11,220
3	11,220
4	11,220

Combustion.

min.	o
5	13,400
6	14,240
7	14,294
8	14,288
9	14,280

Période finale.

min.	°
10	14,265
11	14,252
12	14,238
13	14,225
14	14,212
15	14,200

Σm	2399,3
$\Delta_1 \theta$	3°,074
Correction	0°,026
$\Delta \theta$	3°,100

Quantités de chaleur à déduire.

	cal.
Ac. nitr. formé, Az^2O^5 (0gr,0664)	17,5
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé, pour 1 gramme de matière :

5876cal,7.

Deuxième expérience.

Poids de matière	1gr,218

Période initiale.

min.	°
	11,513
1	11,513
2	11,513
3	11,513
4	11,513

Combustion.

min.	°
5	13,700
6	14,430
7	14,482
8	14,478
9	14,467

Période finale.

min.	°
10	14,455
11	14,440
12	14,425
13	14,412
14	14,398
15	14,384

$\Delta_1\theta$	2°,969
Correction	0,026
$\Delta\theta$	2°,995

Quantités de chaleur à déduire.

	cal.
Acide nitr. formé, Az^2O^5 (0gr,768)	20,9
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé pour 1 gramme :

5865cal,4.

Troisième expérience.

Poids de matière 1gr,2472

Période initiale.

min.	o
	11,122
1	11,122
2	11,122
3	11,122
4	11,122

Combustion.

min.	o
5	13,300
6	14,120
7	14,180
8	—
9	14,173

Période finale.

min.	o
10	14,163
11	14,153
12	14,142
13	14,132
14	14,121
15	14,107
16	14,095

$\Delta_1\theta$	3°,058
Correction	0,024
$\Delta\theta$	3°,082

Quantités de chaleur à déduire.

	cal.
Acide nitr. formé, Az^2O^5 (0gr,654)	17,4
Fer brûlé	22,4

Tous calculs faits, la combustion a dégagé pour 1 gramme de matière :

$$5897^{cal},8.$$

La moyenne générale des trois expériences est : 5 880 calories, pour 1 gramme de matière brûlé.

Ces chiffres s'appliquent à la combustion à volume constant. A pression constante, il faudrait ajouter, d'après les nombres de l'analyse centésimale du composé humique : $0^{cal},2$, valeur négligeable.

D'autre part, la combustion des poids de carbone (diamant) et d'hydrogène qui forment ce composé, s'ils étaient libres, dégagerait : + 6 611 calories. La chaleur dégagée par l'union de ces éléments entre eux et avec l'oxygène, pour constituer l'acide humique dans son état présent, a donc été : 6 611 — 4 880 = 731 calories, pour 1 gramme de produit.

Comparons ce chiffre avec la chaleur de formation de l'eau, au moyen des éléments de l'acide humique.

Si l'oxygène de cet acide, supposé libre, s'était uni à l'hydrogène libre pour former de l'eau qui se serait combinée ensuite avec le carbone (et le surplus de l'hydrogène), la formation seule de cette eau aurait dégagé + 1 359 calories. D'où il suit que la seconde réaction aurait *absorbé* — 628 calories.

Telle est l'énergie emmagasinée dans 1 gramme d'acide humique, en le supposant constitué par la combinaison de l'eau préexistante (théorie ancienne des hydrates de carbone, ou calcul de Dulong).

Cette réserve d'énergie représente le neuvième de la chaleur de combustion totale du composé ; ou, si l'on aime mieux, le huitième de la chaleur de combustion du carbone qu'il renferme.

J'ai insisté depuis longtemps sur ces réserves d'énergie

des hydrates de carbone naturels et de leurs dérivés. Dans le cas présent, la réserve est d'un sixième environ pour le glucose ou le saccharose ; tandis qu'elle est d'un huitième pour l'acide humique.

Il y a donc dégagement de chaleur dans la condensation moléculaire, accompagnée de déshydratation, qui engendre ce dernier acide (1).

En d'autres termes, nous avons ici une nouvelle preuve de cette loi générale énoncée par l'un de nous : que *les condensations moléculaires avec élimination d'eau*, ou d'autres éléments, *qui aboutissent au charbon comme terme ultime, s'accomplissent avec dégagement de chaleur et perte graduelle d'énergie.* Le phénomène est inverse, à cet égard, de l'effet produit par une dissociation simple, c'est-à-dire accomplie sans condensation, laquelle est nécessairement endothermique. Ici, au contraire, une élévation de température donne lieu à un dégagement de chaleur. Le phénomène est cependant réversible dans certaines conditions ; mais il ne l'est pas par un simple abaissement de la température.

Ces conclusions sont indépendantes de toute formule spéciale de l'acide humique ; il est facile de les rapporter à une formule déterminée, comme on va le montrer.

En effet, la composition exacte du corps brûlé répond à un mélange d'hydrate et d'anhydride

$$2\,C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6},$$

c'est-à-dire au poids moléculaire 1014.

(1) Pour plus de rigueur, il faut tenir compte du léger excès d'hydrogène de l'acide humique. Le calcul serait un peu plus compliqué ; mais il ne changerait rien à la conclusion : d'autant moins que l'oxygène correspondant n'est pas devenu libre, mais a donné naissance à un composé complémentaire, tel que l'acide formique. Nous donnons plus loin (p. 169) ce calcul, rapporté pour plus de clarté à une formule déterminée.



La chaleur de combustion correspondante à ce poids serait $5964^{Cal},2$ à pression constante.

Pour passer à la formule de l'acide humique véritable, nous remarquerons que, d'après les expériences qui vont suivre, le changement de ce système en trois molécules d'acide humique hydraté, $3C^{18}H^{16}O^7$, dégage

$$+4^{Cal},9 \times 3 = +14^{Cal},7;$$

ce qui diminue la chaleur de combustion du système et la réduit à

$$+5949^{Cal},5,$$

soit pour une seule molécule $C^{18}H^{16}O^7$:

$$+1983^{Cal},2.$$

La *chaleur de formation de l'acide humique par les éléments* est dès lors :

C^{18} (diam.) + H^{16} + O^7 = $C^{18}H^{16}O^7$......... $+266^{Cal},2$.

La formation, à partir du carbone, de l'hydrogène excédent et de l'eau, est facile à calculer. En effet, la formation de $7H^2O$ dégageant + 483 calories,

C^{18} (diam.) + H^2 + $7H^2O$ liq., absorbe..... $-216^{Cal},8$.

Or la formation du glucose, générateur initial, par le carbone et l'eau, d'après les expériences de l'un de nous,

C^6 (diam.) + $6H^2O$, absorbe........... $-109^{Cal},1$;

soit pour 3 molécules de glucose : $-327^{Cal},2$.

On voit que la réaction qui changerait 3 molécules de glucose en une molécule d'acide humique (avec perte d'eau) dégagerait environ + 110 calories. Ces chiffres précisent les considérations précédentes.

Dans ce qui précède, nous avons négligé l'excès d'hydrogène, H^2, pour simplifier. Il convient d'y revenir. Cet excès résulte d'une réaction complémentaire mal connue, développant un corps plus oxydé, tel que l'acide formique, CH^2O^2, correspondant à la reproduction de la molécule CH^2O, génératrice primitive des glucoses. Or l'oxygène ne devenant pas libre dans cette réaction, pas plus que l'hydrogène, le phénomène thermique résultant ne saurait modifier notablement nos conclusions.

Supposons, pour préciser, que cet hydrogène, H^2, résulte d'un dédoublement simple, accompli corrélativement, tel que

$$C^6H^{12}O^6 + 6\,H^2O = 6\,CH^2O^2 + 6\,H^2,$$

dédoublement impossible directement, mais qui peut avoir lieu en raison de l'énergie complémentaire mise en jeu par la déshydratation du glucose et la condensation moléculaire simultanée. Dès lors, le système réel entrant en jeu dans la réaction sera

$$\left\{\begin{array}{l} C^6H^{12}O^6 + 6\,H^2O = 6\,CH^2O^2 + 6\,H^2,\ \text{absorbe} \ldots\ldots\ -143^{Cal},1, \\ (3\,C^6H^{12}O^6 + H^2 = C^{18}H^{16}O^7 + 11\,H^2O) \times 6,\ \text{dé-} \\ \text{gage} \ldots\ldots \ +110^{Cal},4 \times 6 = +662^{Cal},4, \end{array}\right.$$

la chaleur dégagée par le système total serait

$$+518^{Cal},4;$$

soit $+86^{Cal},4$ pour une molécule d'acide humique produite.

II. — *Action de l'eau sur l'acide humique.*

Cette acide séché vers 100°, étant ensuite délayé dans l'eau, se gonfle peu à peu et forme une masse pâteuse, et cette masse, jetée sur un filtre, ne laisse écouler que lentement et difficilement l'eau dont elle a été imprégnée. L'eau ainsi

recueillie est brunâtre et douée d'une légère réaction acide : 10 centimètres cubes de cette liqueur renfermaient, dans une expérience, $0^{gr},003$ de matière. D'après ces faits, l'action dissolvante de l'eau sur l'acide humique peut être regardée comme négligeable, relativement aux quantités d'eau employées dans le cours des expériences calorimétriques.

Il n'en est pas de même de la réaction chimique de l'eau. En effet, au contact de l'eau et de l'acide humique, il se produit un dégagement de chaleur très sensible.

Nous avons opéré avec 1 partie de la matière brune et 40 parties d'eau, vers 15°. La chaleur dégagée a été mesurée.

Elle a été trouvée telle que, dans l'état actuel du système, mélange de deux molécules d'hydrate ou d'une molécule

$$\frac{1}{3}(2C^{18}H^{16}O^{7}+C^{18}H^{14}O^{6}),$$

d'anhydride il se dégage, pour chaque molécule humique, $+3^{Cal},9$ par l'action immédiate de l'eau.

Il faut y ajouter + 1 Calorie, pour répondre à l'hydratation complète de l'acide humique, d'après ce qui va suivre : ce qui fait, en définitive : $+4^{Cal},9$, pour le système ci-dessus; ou pour la réaction à partir de l'anhydride pur :

$$C^{18}H^{14}O^{6}+H^{2}O=C^{18}H^{16}O^{7}: +14^{Cal},7.$$

Cette réaction est rapportée à une molécule d'anhydride, en admettant qu'il n'ait pas dégagé de chaleur par son union préalable avec deux molécules de l'hydrate.

Le chiffre est voisin de la chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique (1) : $+13^{Cal},9$ (Berthelot et Louguinine). Mais il y a ici cette circonstance remarquable, que l'hydrate

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. VI, p. 294.

humique perd en partie son eau dès la température ordinaire, en formant un système dissocié : condition commune à beaucoup d'acides polybasiques, qui se produit d'ordinaire à une température plus haute. L'acide succinique, notamment, se comporte de la même manière vers 250°. Mais, les lactones anhydrides des acides alcools, se forment souvent dès la température ordinaire.

Un tel état de dissociation de l'hydrate humique mérite attention, parce qu'il montre l'une des sources obscures par lesquelles l'énergie étrangère du milieu ambiant peut s'introduire dans les phénomènes de la végétation et dans les actions physiologiques. En effet, sous l'influence des carbonates et silicates alcalins de la terre, les corps analogues à l'acide humique sont aptes à former des sels, en dégageant, en même temps que l'excès de chaleur de neutralisation, cette chaleur d'hydratation définie plus haut. Si maintenant ces sels viennent à être décomposés par les acides proprement dits, engendrés au sein des végétaux, les acides analogues à l'acide humique seront régénérés au contact du sol et de la plante, par une action chimique proprement dite. Mais presque aussitôt les hydrates acides, engendrés au premier moment, se dissocient partiellement avec formation d'anhydrides et absorption de chaleur, le système reprenant ainsi, aux dépens du milieu ambiant, l'énergie perdue lors de l'hydratation des acides.

Or ce cycle de réactions peut être reproduit un grand nombre de fois, corrélativement avec la formation des acides végétaux et avec l'absorption des alcalis par les plantes : de façon à renouveler sans cesse une introduction d'énergie étrangère, utilisable dans les réactions internes de l'être vivant.

III. — *Action de la potasse sur l'acide humique.*

Pour mieux faire entendre cet ordre de phénomènes, examinons la réaction de la potasse sur l'acide humique, tant d'une manière immédiate que sous l'influence du temps, en opérant sur l'acide pris à divers termes d'hydratation.

1° *Action immédiate.* — On délaye un poids donné, tel que 10 grammes d'acide humique actuel, c'est-à-dire du système,

$$\tfrac{1}{3}(2\,C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6}),$$

dans quarante fois son poids d'eau; on laisse la chaleur produite se dissiper (1); puis on ajoute une quantité donnée de potasse (1 équivalent = 2 litres), un peu inférieure à un équivalent pour le système ci-dessus. Or, ce système possède un poids moléculaire égal au tiers de 1014, soit 338. Cette proportion a été choisie dans l'intention de déterminer la chaleur de formation du premier sel insoluble constaté dans nos expériences (ce volume, p. 139), sel stable qui résiste aux lavages à froid.

En faisant l'opération précédente dans le calorimètre, il se dégage aussitôt de la chaleur; mais ce dégagement se produit en deux phases. Les deux tiers environ se développent pendant les deux ou trois premières minutes, et le surplus d'une façon de plus en plus lente et qui se prolonge pendant une demi-heure environ : terme au delà duquel le phénomène échappe à nos mesures directes. La chaleur totale ainsi dégagée vers 15°, a varié, dans nos essais, de

$$+12^{Cal},6 \quad à \quad +14^{Cal},9$$

pour 338 grammes de l'acide humique défini ci-dessus.

(1) La mesure de cette quantité de chaleur a été donnée plus haut.

Le dégagement immédiat paraît dû surtout à l'hydrate humique préexistant, et le dégagement lent, surtout à l'anhydride.

Quoi qu'il en soit, on a ajouté alors dans le vase une dose de potasse double de la précédente, de façon à faire entrer en jeu principalement la seconde et la troisième basicité de l'acide : nouvelle réaction qui se prolonge de même. Elle a dégagé, en vingt minutes, un chiffre ayant varié

de $+ 6^{Cal},5$ à $+ 4^{Cal},5$;

toujours pour 338 grammes de matière initiale : le plus grand dégagement répondant au cas où la première dose de potasse avait le moins agi.

Enfin, on a ajouté une quatrième dose de potasse, égale à la première, de façon à compléter l'action, en dépassant même un peu trois équivalents d'alcali pour 338 grammes de matière. Cette dernière dose ne dégage plus que fort peu de chaleur :

$+ 0^{Cal},6$ à $+ 0^{Cal},8$.

En définitive, la chaleur totale dégagée, pour 338 grammes de matière, a été trouvée, dans deux essais :

$+ 19^{Cal},5$ et $+ 20^{Cal},0$.

Pour évaluer l'effet complet, il convient d'ajouter les $3^{Cal},9$ dégagées lors de l'action initiale de l'eau (p. 170); ce qui a fait en tout dans nos expériences :

$+ 23^{Cal},4$ à $+ 23^{Cal},9$.

Sur cette chaleur dégagée, + 18 calories environ répondent à la formation (à partir du mélange d'anhydride et d'hydrate humique mis en expérience) du sel monobasique insoluble et stable, c'est-à-dire susceptible de résister à

l'action prolongée de l'eau froide. Si tout l'acide humique initial était à l'état d'hydrate, on aurait 4,9 en moins, ce qui ramène le chiffre à $+ 13^{Cal},1$: valeur comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, dans l'état dissous ; tandis que l'humate alcalin est insoluble.

Ceci posé, nous avons trouvé $+ 6^{Cal},0$ pour l'union de ce premier sel avec deux nouveaux équivalents de potasse, en formant le sel tribasique : sel également insoluble, mais moins stable et séparable en alcali libre et monobasique, par l'action prolongée de l'eau froide, employée en très grande masse.

Cette formation successive des humates alcalins polybasiques, à valeur thermique et à stabilité corrélative, décroissantes, n'est pas sans analogie avec celle des phosphates.

Pendant cette réaction, non seulement l'acide humique se change en sels, mais en même temps la partie restée d'abord à l'état d'anhydride fixe de l'eau. Pour évaluer l'effet thermique correspondant, on ajoute aussitôt dans le calorimètre une proportion d'acide chlorhydrique étendu ($HCl = 2$ litres), strictement équivalente à la totalité de la potasse successivement mise en jeu. Une expérience préalable nous a prouvé, d'ailleurs, que l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) enlève à l'acide humique toute la potasse combinée, sauf une trace négligeable dans les conditions présentes (p. 142).

Si l'acide humique reparaissait sans aucun changement, la somme des quantités de chaleur dégagées depuis le commencement de l'expérience, devrait être précisément égale à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique : soit $+ 13^{Cal},9$ pour un équivalent de potasse (et d'acide), à la température de l'observation. Sinon, la diffé-

rence mesurera le travail accompli par les changements moléculaires survenus entre l'état initial et l'état final. Or, nous avons trouvé (l'acide humique ayant été délayé à l'avance dans l'eau) :

	Premier essai.	Second essai.
	Cal.	Cal.
Première action de $\frac{1}{8}$ K^2O définie plus haut..	3,10	3,57
Deuxième action de $\frac{2}{8}$ K^2O.................. ..	1,64	1,22
Troisième action de $\frac{1}{8}$ K^2O.................. .	0,13	0,20
	+ 4,87	4,99
Action de HCl étendu	+ 9,93	9,94
Sommes............	+ 14,80	14,93

Ce chiffre l'emportant sur $+ 13^{Cal},9$, il en résulte que l'acide humique employé (mêlé d'anhydride) a pris un état nouveau, en dégageant environ + 1 calorie. En y joignant les $+ 3^{Cal},9$, dégagées dans la réaction de l'eau (p. 170), cela fait en tout : $+ 4^{Cal},9$ pour 338 grammes de matière, chiffre qui répond sans doute à sa transformation complète en hydrate normal, $C^{18}H^{6}O^{7}$. Un tiers seulement étant à l'état initial d'anhydride, on voit que l'hydratation d'une molécule d'anhydride dans ces conditions dégage $+ 14^{Cal},7$, chiffre déjà donné plus haut (p. 170).

Nous avons contrôlé ces résultats par diverses voies, de façon à mesurer l'action prolongée soit de l'eau, soit de la potasse; cette dernière étant employée par fraction, ou en totalité.

2° *Actions des alcalis sur l'acide humique extrait de sa combinaison potassique.* — Nous avons conservé pendant cinq jours l'acide humique, séparé par l'acide chlorhydrique, au contact même de la liqueur renfermant le chlorure de potassium, afin de n'en modifier l'état par aucun lavage ou dessiccation. Puis on lui a fait subir, dans la liqueur même, une nouvelle série de traitements, exactement pareils aux

précédents, à cela près que la liqueur initiale était plus étendue, puisqu'elle renfermait les produits de la première série d'action. On a obtenu cette fois :

	Cal.
Avec le 1er équivalent de potasse.............	+ 14,3
» le 2e et le 3e équivalent de potasse.....	+ 4,9
» le 4e équivalent.........................	+ 0,8
	+ 20,0

Ces valeurs étant divisées par 4, pour être rapportées à la même unité, sont tout à fait comparables à celles de la page précédente.

	Cal.
La chaleur totale rapportée à 1 seul équivalent de potasse est ainsi $\frac{20}{4}$ Cal, soit..............	+ 5,00
On a ajouté 1 équivalent d'acide chlorhydrique, ce qui a dégagé.......................	+ 9,94
Somme..............	+ 14,94

Ce dernier nombre peut être regardé comme identique aux précédents, donnés à la page 175.

Il en résulte que l'acide humique précipité avait repris, pendant les cinq jours de conservation, son état initial, c'est-à-dire reperdu l'eau fixée tout d'abord ; sans doute par un phénomène de dissociation progressive.

L'analyse d'un acide ainsi reprécipité, puis séché, a fourni d'ailleurs les mêmes résultats centésimaux que celle de l'acide qui n'avait pas traversé une combinaison potassique (*voir* p. 149).

3° *Action prolongée de l'eau.* — On a laissé l'acide humique digérer pendant quarante-huit heures, avec quarante fois son poids d'eau ; puis on l'a traité comme ci dessus. On a obtenu :

	Cal.
1er équivalent de potasse.....................	+ 14,0
2e et 3e équivalent...........................	+ 5,3
4e équivalent..................................	+ 0,7
	+ 20,0

	Cal.
La chaleur totale pour 1 seul équivalent de potasse est ainsi	+ 5,0
On a trouvé pour l'action finale de 1 équivalent de H Cl	+ 10,0
	+ 15,0

Ces nombres, concordant avec les précédents, montrent que l'acide humique en présence de l'eau atteint rapidement son état d'équilibre. Ils vérifient par là même les résultats des expériences précédentes, au double point de vue de l'hydratation momentanée acquise sous l'influence des alcalis, et de l'état déterminé et définitif de dissociation que l'hydrate acide prend avec le temps, au contact de l'eau.

En résumé :

1° L'acide humique est un acide polybasique, susceptible de perdre une partie de son eau d'hydratation par simple dessiccation, et même au sein de l'eau, dès la température ordinaire, en vertu d'une véritable dissociation.

2° Dans cet état, il s'unit à 3 équivalents de potasse, en formant des sels insolubles : le premier est monobasique, fort stable, formé avec un dégagement de +18 Calories; c'est-à-dire avec un dégagement comparable à la chaleur de formation des sels alcalins solides produits par les acides minéraux énergiques en solution étendue.

Depuis l'hydrate humique non mélangé d'anhydride, on a trouvé $+13^{Cal},1$; valeur de l'ordre des chaleurs de formation des sels alcalins solubles, au moyen des acides normaux.

Les deux équivalents de base, qui s'unissent ensuite à ce premier sel, en formant un sel tribasique, également insoluble, dégagent beaucoup moins de chaleur; précisément comme il arrive pour les phosphates.

3° Ces matières humiques, comparables à celles du sol, éprouvent ainsi, sous l'influence d'une base, des phénomènes d'hydratation ; puis, par l'action inverse d'un acide, des effets de déshydratation spontanée, par dissociation : série d'effets capables de constituer un mécanisme, en vertu duquel les énergies extérieures seraient continuellement introduites dans les réactions chimiques accomplies pendant le cours de la végétation naturelle.

4° L'acide humique est formé depuis les sucres avec dégagement de chaleur ; mais ce dégagement ne dépense qu'une portion de l'excès thermique ou énergie emmagasinée dans ces hydrates de carbone, par rapport au carbone et à l'eau, susceptibles d'être formés par leur destruction totale.

Il en résulte que l'acide humique serait formé comme les sucres, depuis le carbone et l'eau, avec absorption de chaleur ; c'est-à-dire qu'il renferme un excès d'énergie, susceptible d'être dépensé dans le cours des transformations consécutives, qui s'opèrent par des actions purement chimiques, ou avec le concours des agents microbiens, soit dans le sol, soit au contact du sol et des végétaux.

CHAPITRE X

SUR L'OXYDATION SPONTANÉE DE L'ACIDE HUMIQUE ET DE LA TERRE VÉGÉTALE (1892)

Ayant préparé en quantité assez considérable l'acide humique par l'action de l'acide chlorhydrique, soit sur le sucre, soit sur l'amidon, nous avons observé que les échantillons conservés dans des flacons de verre blanc perdaient leur teinte noire du côté exposé à la lumière, même diffuse. La matière prend une teinte jaune, surtout accusée sur les points où elle se trouve en couche mince. La quantité de matière ainsi altérée est faible; les parties attaquées absorbant, comme toujours, les radiations lumineuses actives, et protégeant les parties sous-jacentes contre une action ultérieure de la lumière. Nous avons fait, sur cette oxydation spontanée de l'acide humique, des expériences qui ne sont pas sans intérêt, en raison de leur application à la terre végétale.

En effet, il suffit de placer quelques grammes d'acide humique humecté, répartis à la surface d'un grand flacon, et de les exposer à la lumière solaire, pour voir se développer en peu d'heures une dose notable d'acide carbonique, en même temps que la matière commence à jaunir. On le constate au moyen d'un aspirateur, mis en communication avec le flacon, de façon à en déplacer les gaz par un courant d'air (privé d'acide carbonique) et à faire barboter ces gaz dans de l'eau de chaux. Il se forme

ainsi un produit soluble, mais en faible proportion.

Si l'on élimine complètement les gaz du flacon, à l'aide d'un déplacement rapide et suffisamment prolongé, on peut reproduire ensuite l'action. Nous l'avons ainsi répétée à quatre reprises, sur un même échantillon, en prolongeant la réaction durant trois semaines. Elle a toujours eu lieu avec formation d'acide carbonique; mais, même au bout de ce temps, nous n'avons pu réussir à la pousser jusqu'au bout.

Cette oxydation se s'étend pas à l'azote de l'air, aucune trace d'acide azotique n'ayant pu être constatée; contrairement à ce que j'ai observé dans l'oxydation de l'éther (t. I, p. 491). La matière brune n'avait pas non plus fixé d'azote en proportion mesurable sur le mercure, dans l'espace de quelques jours.

On a poussé plus loin ces essais, en abandonnant l'acide humique artificiel en poudre fine et en couche très mince, entre deux grands carreaux de verre transparents, déposés horizontalement sur une table, dans une chambre isolée, située au second étage du Laboratoire, et où la lumière pénétrait largement. On opérait au commencement de l'été de 1892. Aux débuts de l'hiver, l'acide était devenu entièrement jaune. L'analyse a donné :

Acide initial.	*État final.*
C = 63,9	C = 61,5
N = 4,5	H = 4,7

Ainsi l'oxygène fixé avait produit un double effet : il avait brûlé entièrement une partie du carbone, en formant de l'acide carbonique; en même temps une certaine dose d'oxygène était demeurée fixée sur l'acide humique jauni. Nous avons recherché l'azote dans ce dernier : il en contenait 0,11, c'est-à-dire un millième. Mais en raison des conditions

de l'expérience, on ne saurait dire si cet azote a été fixé à l'état libre, ou bien s'il provient des traces de composés azotés (sels ammoniacaux, azotates, etc.), apportés par l'atmosphère et par les poussières qui y sont contenues.

Tels sont les résultats observés avec l'acide humique artificiel.

Les mêmes expériences réussissent avec cet acide brun, que l'on obtient en traitant la terre végétale à froid par une solution étendue de potasse et précipitant, à l'aide d'un acide, la liqueur filtrée. Un tel acide brun renferme un peu d'azote ; mais il est analogue, en somme, à l'acide humique précédent. Il absorbe de même l'oxygène libre, sous l'influence de la lumière de l'air, en formant de l'acide carbonique et une matière jaune. Seulement l'action est plus lente : probablement parce que le produit a déjà éprouvé un commencement d'oxydation, pendant sa préparation, sous les influences simultanées de l'air et de la potasse.

Quoi qu'il en soit, il donne lieu à la même réaction essentielle que l'acide humique artificiel, en présence de l'oxygène et avec le concours de la lumière.

On voit par ces observations que les matières brunes constitutives de la terre végétale, et leurs analogues, ont la propriété de s'oxyder directement, en fournissant de l'acide carbonique et en tendant à se décolorer, sous l'influence de l'air et de la lumière solaire indirecte.

Ce sont là des réactions purement chimiques, accomplies en dehors de l'influence des microbes, auxquels on a souvent attribué d'une façon exclusive la formation de l'acide carbonique aux dépens de la terre végétale. Quoique le fait même d'une semblable influence ne puisse être révoqué en doute, on voit qu'elle n'est pas indispensable ; car ici nous opérons sur des produits préparés ou extraits au moyen des

acides ou des alcalis, produits dans lesquels on ne saurait soupçonner la présence des êtres vivants de la terre.

Les matières humiques peuvent donc et doivent même s'oxyder directement, toutes les fois qu'elles subissent les actions simultanées de l'oxygène et de la lumière; ces actions sont rendues plus intenses, en raison des façons données au sol par la culture, spécialement de sa division et de son ameublissement à l'aide de la bêche et de la charrue. De telles oxydations paraissent de nature à rendre les matières humiques plus aptes à être assimilées par la végétation, à laquelle elles concourent. Mais aussi les mêmes actions tendent à déterminer la destruction plus rapide des principes organiques de la terre végétale : soit sous l'influence de la végétation elle-même, soit avec le concours des microbes, qui est incontestable, soit par voie purement chimique, lorsque la terre est simplement exposée à l'air et à la lumière. Il est facile, en effet, de constater l'appauvrissement du sol dans les surfaces nues exposées à la lumière, lesquelles se décolorent, émettent de l'acide carbonique, et donnent lieu à la formation de composés solubles, susceptibles d'être entraînés ensuite par les eaux météoriques, dans les champs livrés à la culture, aussi bien que dans les flacons de nos laboratoires.

Cette élimination progressive des matières humiques du sol explique la nécessité de leur régénération incessante, tan par la décomposition des plantes mortes que par l'addition du fumier. L'ensemble du sol arable se comporte ainsi comme un être vivant, soumis à une destruction et à un renouvellement perpétuels.

CHAPITRE XI

SUR LE POUVOIR ABSORBANT DE LA TERRE ET DE L'ACIDE HUMIQUE, POUR OPÉRER LA FIXATION DES SELS AMMONIACAUX ET DES PHOSPHATES (1892)

L'étude du pouvoir absorbant de la terre se ramène à deux données fondamentales : le pouvoir absorbant des silicates complexes, qui s'exerce sur les sels et diverses autres substances, d'après les études de M. Van Bemmelen (1), et le pouvoir absorbant des composés humiques, lequel s'exerce surtout sur les alcalis fixes et sur l'ammoniaque, conformément à nos recherches synthétiques sur l'acide humique dérivé du sucre (ce volume, p. 138, 152, 157). Nous avons fait de nouvelles expériences pour approfondir davantage les réactions absorbantes de l'acide humique artificiel, à l'égard des phosphates et des sels ammoniacaux.

I. — SELS AMMONIACAUX.

Commençons par ces derniers.

Nous avons opéré d'abord sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide humique employé était celui que nous avons décrit dans le chapitre IX. Il a fourni à l'analyse :

(1) *Landw. Versuchs. Stationen*, t. XXI, p. 135, 1877 ; t. XXIII, p. 265, 1879 ; t. XXXV, p. 69, 1888.

Pour 1 gramme d'acide :

	gr.
Azote	0,00012
Après une exposition prolongée à l'air et à la lumière, de la matière sèche contenue dans un flacon	0,0002
Idem, en présence de l'eau	0,00018

Ces données comparatives montrent que la fixation purement chimique de l'azote atmosphérique, par notre acide humique, est négligeable.

2 grammes d'acide humique ont été mis en contact à froid avec 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse, renfermant 16gr,5 de chlorhydrate d'ammoniaque. On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures, puis filtré.

La liqueur possédait une action acide, due à l'acide chlorhydrique déplacé.

D'autre part, 1 gramme de la matière noire insoluble, ayant été lavé à froid, puis séché à 100°, renfermait :

Chlore	traces.
Azote ammoniacal	0gr,009

Ce poids d'azote répond à 0gr,034 de chlorhydrate d'ammoniaque décomposé, et à 0gr,0111 d'ammoniaque fixée.

L'acide humique a donc enlevé une certaine proportion d'ammoniaque sous forme insoluble, à la solution aqueuse de chlorhydrate, l'acide chlorhydrique étant mis en liberté et demeurant dans la liqueur : résultat analogue à celui que nous avons signalé précédemment pour le chlorure de potassium (p. 143), mais plus caractérisé. Quant à la fixation intégrale du sel ammoniac par l'acide humique, elle ne paraît pas avoir eu lieu en proportion sensible.

Dans un cas comme dans l'autre, il y a un indice de partage de la base entre l'acide minéral et la matière humique. Quoique ce partage soit faible, on ne saurait le négliger dans

l'étude des réactions du sol sur les eaux qui le traversent et qui contiennent des sels alcalins en petite quantité. Il doit être d'ailleurs plus marqué avec les carbonates qu'avec les chlorures, et nous allons le manifester également à un degré plus sensible avec les phosphates.

II. — Phosphates des alcalis fixes.

Nous avons opéré avec les phosphates monosodique et bisodique, l'étude du trisodique nous ayant paru peu utile, en raison de sa dissociation dans les dissolutions : dissociation qui amène le tiers de la base à un état presque comparable à celui d'un alcali libre, ainsi que je l'ai établi.

1. *Phosphate monosodique*, PO^4Na^2H : 30 grammes = 1 litre.

On emploie 2 grammes d'acide humique et 100 centimètres cubes de la liqueur phosphatée, à froid : vingt-quatre heures de contact.

La matière noire, lavée ensuite à l'eau froide, puis séchée à 100°, a fourni :

P retenu	trace.
Na	0gr,0014

On voit que l'acide humique a enlevé un peu de soude, même au phosphate monobasique; mais il n'a pas fixé d'acide phosphorique en dose sensible.

Avec une liqueur phosphatée dix fois plus étendue, la dose de sodium fixée était également réelle, mais trop faible pour être dosée.

2. *Phosphate bisodique:* $PO^4Na^2H, 12H^2O$,
soit $89^{gr},5 = 1$ litre.

On met 2 grammes d'acide humique et 100 centimètres cubes de liqueur en contact, pendant vingt-quatre heures à froid, puis on filtre.

On lave la matière à l'eau froide, ce qui fournit une eau de lavage fortement colorée en brun, preuve de la formation d'une trace d'humate soluble. Après lavages, la matière insoluble a été séchée à 100°.

On a obtenu dans cette dernière matière, pour les 2 grammes d'acide humique initial :

	gr.
P retenu	0,0052
Na	0,0595

Ces nombres divisés par les poids équivalents, fournissent le rapport 1 : 15,3.

Ainsi l'acide humique a enlevé de la soude en dose relativement considérable (4 centièmes environ du poids de l'acide humique) au phosphate bisodique, sel en effet dissociable par l'eau : ce qui montre que l'acide humique offre un certain équilibre avec la deuxième basicité de l'acide phosphorique, tandis qu'il n'exerce qu'une influence excessivement faible sur la première.

Pour mieux la définir, nous observerons que la dose de sodium ainsi enlevé représente seulement 6 centièmes du sodium initial, soit 12 centièmes de celui qui répond à la deuxième basicité de l'acide phosphorique.

S'il n'y a pas lieu d'insister sur les valeurs absolues de ces nombres, on doit cependant en remarquer la signification relative.

Dans un autre essai, exécuté avec une liqueur deux fois plus concentrée, la matière noire insoluble a retenu, pour 2 grammes :

	gr.
P	0,0095
Na	0,0401

Rapport équivalent 1 : 6 environ.

La liqueur brune obtenue dans ces essais a été additionnée d'acide chlorhydrique, de façon à reprécipiter l'acide brun dissous par l'excès d'alcali. Ce précipité ne contenait pas de phosphore.

Dans un autre essai, 2 grammes d'acide humique ont été mis en présence de 100 centimètres cubes d'une liqueur de phosphate bisodique dix fois plus étendue (10 grammes au litre). Après vingt-quatre heures de contact à froid, on a filtré, lavé, etc.

Les 2 grammes d'acide humique insoluble renfermaient :

	gr.
P	0,0026
Na	0,0278

Rapport équivalent 1 : 12.

Les doses de phosphore et de sodium fixés sont la moitié des chiffres précédents ; la liqueur étant dix fois plus étendue, il en résulte que la fixation de l'un et de l'autre par l'acide humique est bien réelle ; mais la dissociation de l'humate alcalin est plus avancée.

Il paraît donc qu'il se forme à la fois un humate sodique, enlevant de la soude au phosphate bisodique, et un composé particulier, contenant à la fois de l'acide humique et de l'acide phosphorique, associés à l'humate de soude ; la proportion de ce dernier composé étant minime.

III. — Phosphates ammoniacaux.

Nous avons opéré avec les phosphates diammonique et triammonique dissous.

1. *Phosphate biammonique.*

On a pris 2 grammes d'acide humique et 100 centimètres cubes d'une liqueur de phosphate d'ammoniaque renfermant :

	gr.
P	5,35
Az	5,00

Rapport équivalent 1 : 2.

Ce qui fait 23 grammes environ de phosphate d'ammoniaque au litre.

Après vingt-quatre heures de contact à froid, on a filtré.

La matière noire insoluble, lavée et séchée, contenait dans sa totalité :

	gr.
P	0,0155
Az total (par la chaux sodée)	0,0237

Rapport équivalent 1 : 3,4.

On voit qu'il y a fixation simultanée d'azote, c'est-à-dire d'ammoniaque, et de phosphore, c'est-à-dire d'acide phosphorique. L'ammoniaque est fixée en dose bien plus forte. Cependant l'acide phosphorique fixé est plus considérable qu'avec la soude : ce qui accuse de nouveau la formation d'un composé spécial insoluble, résultant de l'association de l'acide phosphorique avec l'acide humique en présence des alcalis.

Cependant la liqueur filtrée est brune, et renferme un

humate ammoniacal soluble, en petite quantité. On l'a reprécipité par l'acide chlorhydrique étendu.

Ce précipité, lavé et séché, renfermait :

Az total	0gr,0011
P	nul.

C'est donc là un acide amidé, dont le sel ammoniacal est soluble dans l'eau (*voir* ce volume, p. 159) ; mais il ne contient pas de phosphore.

2. *Phosphate triammonique.*

On a mis en présence 2 grammes d'acide humique et 100 centimètres cubes d'une solution, renfermant l'acide phosphorique et l'ammoniaque dans les rapports du phosphate triammonique, savoir :

	gr.
P	2,17
Az	2,99

Elle contenait environ 10 grammes de phosphate triammoniacal. Après digestion pendant vingt-quatre heures à froid, lavage, etc., la matière insoluble totale, séchée à 110°, renferme :

	gr.
P	0,0228
Az total	0,0339

Rapport équivalent 1 : 3,31.

Ce rapport est sensiblement le même qu'avec le phosphate biammonique ; mais les doses retenues sont plus fortes de moitié.

Le liquide de lavage était brun ; on l'a précipité par l'acide chlorhydrique, le produit renfermait :

Az	0gr,0018
P	nul.

Le sel soluble était donc formé par un acide amidé, exempt de phosphore.

Ces résultats donnent une idée du pouvoir fixateur de l'acide humique sur les phosphates d'ammoniaque, pouvoir fixateur qui répond à un double phénomène, savoir : la formation du sel ammoniacal d'un acide amidé, conformément à ce que nous avons exposé dans le Chapitre précité ; et la production d'une combinaison spéciale insoluble, formée d'acide phosphorique et d'acide humique, associés avec l'ammoniaque.

L'ensemble de ces données mérite d'être remarqué pour l'étude de la terre végétale et de ses réactions.

Il résulte, en effet, de nos observations, comme de celles de M. Van Bemmelen, que le mot *pouvoir absorbant* de la terre représente une de ces entités provisoires, par lesquelles on traduit souvent dans la science des faits bruts, imparfaitement étudiés. En réalité, dans la réaction des matières humiques sur les sels, aussi bien que dans la réaction des silicates contenus dans la terre, il s'agit de phénomènes chimiques proprement dits, c'est-à-dire de réactions définies et inexplicables par les lois générales de la Chimie.

CHAPITRE XII

PRINCIPES AZOTÉS DE LA TERRE VÉGÉTALE

PREMIÈRE PARTIE

La terre végétale renferme une dose notable d'azote, source essentielle dans le développement des plantes et des êtres organisés. Cette dose s'élève communément à un ou deux millièmes, suivant les sols. L'azote existe dans la terre, principalement sous la forme de principes organiques quaternaires, renfermant l'azote associé au carbone, à l'hydrogène, à l'oxygène, et presque entièrement insolubles. La constitution chimique de ces principes est à peu près inconnue. Nous avons été conduit à en entreprendre l'étude, et nous avons constaté d'abord que ce sont des principes amidés (ou alcalamidés), qui se comportent à la façon des principes albuminoïdes, et qui engendrent pareillement, sous l'influence des acides comme des alcalis, et même de l'eau pure, une certaine dose d'ammoniaque et une dose plus considérable de composés amidés solubles. Nous allons donner une première série d'expériences, faites en présence de l'acide chlorhydrique étendu.

On a pris, dans les terrains de la station de Chimie végétale de Meudon, de la terre, débarrassée de tous débris visibles des plantes : on l'a séchée à l'air libre pendant quarante-huit heures, puis passée au tamis de $0^m,001$. On en

a pris des poids compris entre 200 grammes et 500 grammes Puis, on l'a délayée dans un ballon, avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, à diverses concentrations, et pendant des temps divers.

Cela fait, on décante la liqueur claire sur un filtre, on lave par décantation, etc.; le volume total obtenu étant de 1 200 à 1 400 centimètres cubes. On neutralise exactement par la potasse; puis on rend aussitôt la liqueur très légèrement acide. On y ajoute ensuite de 2 à 4 grammes de magnésie récemment calcinée, et l'on procède au dosage de l'ammoniaque en suivant le procédé Schlœsing. On obtient ainsi une certaine dose d'ammoniaque, tant préexistante dans les liqueurs que formée pendant l'ébullition avec l'eau et la magnésie.

La même réaction, exécutée sur la terre, après l'avoir maintenue en contact avec l'eau pure, donne une limite maximum pour la formation d'ammoniaque, provoquée par l'eau et la magnésie.

Dans tous les cas, après épuisement de l'ammoniaque, ou plus exactement après une heure d'ébullition avec la magnésie, on neutralise le contenu du ballon par l'acide sulfurique, on l'évapore à sec au bain-marie, et l'on y dose l'azote au rouge par la chaux sodée; c'est ce que nous appellerons l'*azote amidé soluble*.

Voici les résultats obtenus, rapportés par le calcul à 1 kilogramme de terre sèche :

I. — *État initial.*

Terre initiale, $1^{kg},137$: eau = 137 grammes.

L'azote total de cette terre a été dosé par la chaux sodée, soit :

Azote total = $1^{gr},744$.

On a cru utile de doser aussi l'azote des nitrates par l'eau, en épuisant un autre échantillon de la même terre. On a trouvé ainsi, pour 1 kilogramme de terre supposée sèche :

Azote des nitrates = 0gr,0035.

Tel est l'état initial de la terre mise en expérience. Voyons maintenant l'action de l'eau, et celle de l'acide chlorhydrique à divers degrés de concentration.

II. — *Eau pure.*

500 grammes de terre; 1 litre d'eau.

Après dix-huit heures de contact à froid avec l'eau pure, la liqueur a été traitée à l'ébullition par la magnésie ; on a obtenu pour 1 kilogramme :

Azote ammoniacal.................. 0gr,0017.

Après ébullition avec la magnésie, on a évaporé à sec, au bain-marie, le contenu total du ballon, et on l'a traité par la chaux sodée au rouge : ce qui a fourni

Azote amidé soluble dans l'eau pure......... 0gr,0083.

III. — *Action de l'acide chlorhydrique.*

1. 200 gr. de terre, 400 cent. cub. d'eau, 10 cent. cub. d'acide concentré (HCl = 3gr,5).

Le tout représente un acide dissous dans 111 fois environ son poids d'eau.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
	gr.	gr.
On a laissé en contact pendant 18 heures, à froid. Puis la liqueur a été traitée comme ci-dessus par la magnésie; on a obtenu pour 1 kilogramme......................	0,0048	0,02775
Après un contact de 5 jours à froid, on a opéré de même et obtenu (par la magnésie)...................................	0,00875	0,03025
Après un contact au bain-marie, vers 100°, pendant 2 heures, puis filtration, etc., on a obtenu (par la magnésie)...............	0,0488	0,1236



2. 200 gr. de terre, 400 cent. cubes d'eau, 50 cent. cubes d'acide (HCl = 17 grammes).

Le tout représente un acide dissous dans 25 fois son poids d'eau environ.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
Contact de 18 heures à froid, etc.; pour	gr	gr.
1 kilogr., on a obtenu (par la magnésie)..	0,0144	0,0606
Contact de 5 jours à froid, etc............	0,0214	0,0905
Contact au bain-marie pendant 2 heures, etc.	0,1010	0,3569

3. 200 gr. de terre, 400 cent. cubes d'eau, 100 cent. cubes d'acide (HCl = 35 grammes).

Le tout représente un acide dissous dans 14 fois son poids d'eau environ.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
Contact de 18 heures à froid, etc.; pour	gr.	gr.
1 kilogr., on a obtenu (par la magnésie)..	0,0149	0,0686
Contact de 5 jours à froid, etc...	0,0304	0,0965
Bain-marie de 2 heures, etc................	0,1241	0,4303

Il résulte de ces expériences que :

1° La dose d'ammoniaque fournie par la terre croît avec la dose d'acide chlorhydrique employée à froid, à partir des doses faibles de cet acide et à mesure que ces doses deviennent plus considérables et l'acide lui-même plus concentré. En dix-huit heures, la dose d'ammoniaque a varié ainsi : de 0gr,0048 par kilogramme à 0gr,0149, le poids de l'acide ayant décuplé. Avec l'eau pure, on avait eu seulement 0gr,0017 dans les mêmes conditions.

En cinq jours, à froid, la dose d'ammoniaque formée a crû de même avec la concentration de l'acide : de 0gr,0087 à 0gr,0304.

En opérant à 100°, on a observé au bout de deux heures une variation de 0gr,0488 à 0gr,1241, suivant la concentration de l'acide.

2° La dose de l'ammoniaque constatée croît également, pour une même dose d'acide et une même température, avec la durée du contact.

3° Enfin la dose d'ammoniaque formée, comme le montrent les chiffres des tableaux précédents, croît avec la température, pour une même concentration de l'acide et une même durée de contact.

Ce sont précisément les mêmes actions que nous signalerons plus loin pour l'urée, l'asparagine, l'oxamide, en un mot pour les amides proprement dits (1).

En même temps que la dose d'ammoniaque déplaçable par la magnésie augmente sous l'influence de la concentration de l'acide, de la durée du contact et de la température, la proportion des principes amidés solubles augmente parallèlement, sous l'influence des mêmes causes et conditions; jusqu'à contenir dans les cas extrêmes un tiers environ de l'azote total.

Cependant il n'y a pas proportionnalité exacte entre la formation de l'ammoniaque et celle des principes amidés. En effet, le rapport de l'azote amidé à l'azote ammoniacal était à peu près quintuple, après dix-huit heures de contact à froid avec un acide donné ; il a été seulement trois fois et demie aussi fort, après cinq jours à froid ; et triple, après deux heures vers 100°. Les principes qui fournissent surtout de l'ammoniaque

(1) On trouve dans divers *Traités d'analyse des matières agricoles*, pour doser l'ammoniaque réputée préexistante, le procédé suivant, attribué à M. Schlœsing. On prescrit de prendre 100 grammes de terre et de la traiter par l'acide chlorhydrique concentré, étendu de 4 parties d'eau, à la dose de 100 centimètres cubes ajoutés en deux fois, parfois avec addition ultérieure; on complète 400 centimètres cubes et on laisse déposer jusqu'à éclaircissement, ce qui exige généralement de six à douze heures. On décante, puis on traite la liqueur par la magnésie dans l'appareil Schlœsing, etc. Ces conditions peuvent être rapprochées de celles de nos expériences, en tenant compte des doses variables de carbonate de chaux contenues dans les différentes terres. Elles déterminent, en réalité, la formation de l'ammoniaque, en décomposant quelque dose des principes azotés.

sont donc attaqués un peu plus rapidement que les autres.

Dans tous les cas, les chiffres de nos analyses établissent que l'altérabilité des principes amidés de la terre par l'acide chlorhydrique étendu croît avec la concentration de l'acide, la durée du contact et la température. Mais elle se manifeste déjà sous l'influence de l'acide le plus étendu, et même de l'eau pure.

Nous avons fait un premier examen des principes amides rendus solubles par l'acide chlorhydrique. Nous avons reconnu ainsi que ces principes se composent de deux groupes:

Les uns qui demeurent dissous, lors de la neutralisation exacte de l'acide par la potasse;

Les autres qui se précipitent (avec la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer).

Dans un essai spécial, fait à froid, en présence de l'acide chlorhydrique au trentième (dix-huit heures), nous avons obtenu, pour l'azote contenu dans ces deux groupes de principes amidés, les valeurs $0^{gr},023$ et $0^{gr},017$ étant respectivement rapportées à 1 kilogramme. La somme $0^{gr},04$ est intermédiaire entre celles obtenues dans les essais II et III, ainsi qu'on devait le prévoir. Quant au rapport entre les deux ordres de principes, il ne serait pas fort éloigné de l'égalité : mais ce résultat ne peut être regardé que comme une indication. L'étude de ces divers principes est très intéressante pour la connaissance de la constitution chimique de la terre végétale.

Quoi qu'il en soit, les faits observés montrent que l'ammoniaque fournie par la terre végétale qui a servi à nos expériences, résultait presque en totalité de certains dédoublements, opérés sous l'influence de l'acide chlorhydrique, aux dépens des principes azotés insolubles contenus dans cette terre : principes comparables, par leur constitution complexe,

aux amides mixtes et aux composés albuminoïdes. Les acides, les alcalis, l'eau même, à froid, et surtout à 100°, opèrent avec une vitesse plus ou moins considérable des dédoublements analogues, aux dépens des mêmes principes azotés de la terre végétale.

Les traces d'ammoniaque, que la terre végétale exhale continuellement (t. I, p. 160), sont également attribuables à cet ordre de dédoublements, provoqués soit par l'eau, soit par certains ferments.

Ajoutons enfin que l'eau de pluie contient, à côté de l'ammoniaque et des azotates, certains principes amidés, tant solubles qu'insolubles, principes dont l'origine est attribuable aux poussières de l'atmosphère, et qui renfermaient dans quelques-unes de nos analyses jusqu'à trois fois autant d'azote que celui de l'ammoniaque et des nitrates réunis.

Ce sont là des circonstances dont il importera désormais de tenir compte, tant dans les analyses que dans l'étude des conditions de la fertilité du sol et de l'assimilation des matières qu'il renferme, par les végétaux.

DEUXIÈME PARTIE

Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale.

Dans l'étude précédente nous avons examiné d'une manière générale la formation de l'ammoniaque par la terre végétale ordinaire, c'est-à-dire ne renfermant ni terreau, ni matière qui lui soit comparable. Une terre semblable ne contient à dose sensible ni ammoniaque libre, ni sels ammoniacaux ; mais on y rencontre surtout des principes amidés,

dont la décomposition lente par les acides ou les alcalis étendus, froids, et surtout bouillants, et même par l'eau pure, dès la température ordinaire, est l'origine principale de l'ammoniaque trouvée dans les analyses.

Cette même décomposition lente par l'eau et par les carbonates alcalins et terreux engendre pareillement de l'ammoniaque, que les terres végétales émettent à froid, et qui se répand dans l'atmosphère ambiante (t. I, p. 166).

Les principes amidés qui se décomposent ainsi appartiennent :

1° A la classe des amides proprement dits, dérivés de l'union des acides avec l'ammoniaque, et qui régénèrent cette dernière assez facilement, quoique avec des vitesses inégales, sous l'influence des acides et des alcalis;

2° A la classe des alcalamides dérivés de l'union des bases azotées volatiles avec les acides, lesquels se comportent à peu près comme les amides et fournissent des composés azotés volatils;

3° Enfin à la classe des alcalamides dérivés de l'union des bases azotées fixes, ou corps congénères, avec les acides, lesquels se dédoublent simplement en fournissant des produits azotés non volatils; les alcalis volatils n'étant susceptibles de prendre naissance que par des réactions plus compliquées et plus difficiles à réaliser.

Parmi ces alcalamides, les uns sont solubles dans l'eau, les autres insolubles, et le dédoublement de ces derniers, par les acides ou par les alcalis, peut fournir soit des dérivés solubles dans l'eau, salins ou acides, soit des dérivés insolubles.

Ces distinctions multiples s'appliquent, comme nous allons le montrer, aux composés azotés de la terre végétale; elles sont indispensables pour en débrouiller l'analyse immédiate et la constitution. On ne saurait douter d'ailleurs qu'elles ne

jouent un rôle essentiel dans les conditions qui président à l'absorption par les plantes, des matières hydrocarbonées et azotées du sol, et à la nutrition végétale.

Voici quelques-uns des résultats de nos observations. La terre végétale qui en a été le sujet était une terre argileuse.

1 kilogramme de cette terre, séchée à 110°, contenait:

	gr.
Carbone organique	19,10
Azote	1,669

Le rapport pondéral du carbone à l'azote est

11,6 : 1,

c'est-à-dire voisin du quart de ce rapport fondamental

3,2 : 1

qui caractérise les principes protéiques. En admettant que l'azote concoure à former des composés analogues dans la terre, celle-ci pourrait être regardée comme contenant environ 1 partie de principes protéiques, associée avec trois parties de principes humiques ou autres, ces derniers étant dérivés spécialement des hydrates de carbone.

Pour pousser plus loin cette étude, nous avons extrait la matière organique de la terre; ou plus exactement la portion de cette matière soluble dans la potasse étendue (réagissant au bain-marie), puis précipitable par l'acide sulfurique étendu.

Après lavage et dessiccation à 100°, cette matière organique contenait, sur 100 parties:

C	53,43
H	5,11
Az	2,97
O	35,25
Cendres	3,24

Le rapport en poids du carbone à l'azote, dans cette matière, répond au nombre 18 environ, nombre inférieur d'un tiers à ce qu'il est dans la terre totale. Cette différence est attribuable, en partie, à l'élimination de l'ammoniaque, sous l'influence de la potasse; en partie à l'existence de certains composés azotés, insolubles dans la potasse.

Les chiffres suivants achèvent de préciser la signification de cette matière, par rapport à la terre végétale. En effet, nous avons trouvé, par l'analyse, que le carbone de la terre examinée se répartissait ainsi, sur 100 parties de carbone :

Carbone de la partie insoluble dans la potasse...	35,0
Carbone de la partie soluble dans la potasse et reprécipitable par l'acide sulfurique étendu et froid..	11,1
Carbone de la partie soluble dans la potasse et non reprécipitable par ce même acide.........	52,9
Perte..	1,0
	100,0

Cette analyse, quoique imparfaite, fournit une première vue sur la constitution de la matière organique qui constituait la terre soumise à notre examen; les recherches qui suivent, comparées avec les études de Schützenberger sur les composés protéiques, permettront peut-être d'aller plus loin.

En effet, pour jeter quelque lumière sur la nature des principes azotés que cette terre renferme, nous lui avons fait subir les épreuves suivantes :

Traitements par les acides ;

Traitements par les alcalis ;

Les uns et les autres étant pris à différents degrés de concentration, de température, et employés pendant des temps différents.

On a examiné dans chaque cas :

L'azote dégagé sous forme d'ammoniaque (ou d'alcali volatil analogue) ;

L'azote renfermé dans les composés fixes solubles dans l'eau, obtenus avant et après neutralisation ;

L'azote renfermé dans les composés insolubles, obtenus avant et après neutralisation ;

Enfin on a dosé, dans un certain nombre de cas, le carbone contenu dans chacun de ces groupes.

A. — Traitements alcalins.

I. — *Réaction opérée à froid avec une solution étendue de potasse.*

On a pris 50 grammes de terre humide ; séchée à 110°, elle contenait 48 grammes de matière fixe. Elle a donné à l'analyse, pour le même poids :

Azote = 0gr,0814.

On a délayé ces 50 grammes dans un grand excès de potasse au dixième, et on a placé le tout dans un vase clos renfermant de l'acide sulfurique titré : cet acide a été dosé et renouvelé, après divers intervalles de temps.

On a obtenu ainsi :

Après.	Azote dégagé sous forme d'ammoniaque.
	gr.
3 jours	0,0034
3 autres jours (6 en tout), nouveau dégagement	0,0020
5 (11 en tout)	0,0011
6 autres jours (17)	0,0013
8 autres (25)	0,0015
16 autres (41)	0,0014
5 autres (46)	0,0034
Total. 46 jours. Azote ammoniacal.	0,0141

L'action continuait encore à cette époque, mais de plus en plus lentement.

Ainsi, dans l'espace de quarante-six jours, les 17,4 centièmes de l'azote de cette terre ont été éliminés, par la potasse étendue et froide, sous forme d'ammoniaque.

Un quart environ (4,2 centièmes) l'a été pendant les trois premiers jours ;

Un huitième, pendant les trois jours suivants.

Puis l'action, devenue beaucoup plus faible, s'est poursuivie pendant les quarante jours suivants, à peu près proportionnellement au temps pendant cette seconde période. Ce dernier résultat est conforme à la loi élémentaire découverte il y a vingt-huit ans, par l'un de nous, pour les réactions simples exercées dans un système homogène, pendant une période assez courte pour que le poids absolu de la matière non transformée demeure presque constant : condition où la marche du phénomène est représentée sensiblement par son équation différentielle.

Si nous comparons la première période de six jours avec la suivante, il semble, d'après ces observations, que les principes amidés de la terre, décomposables par la potasse, appartiennent à deux groupes distincts, lesquels se détruisent avec des vitesses très inégales.

II. — *Réaction opérée à chaud, avec une solution étendue de potasse.*

1. On a pris 200 grammes de terre, renfermant $5^{gr},2$ d'eau éliminable à 110°, et $0^{gr},3256$ d'azote. Cette matière a été délayée dans $1^{lit},500$ d'eau, qui contenait 50 grammes de potasse (supposée anhydre, $K^2O = 94,2$).

Le tout, placé dans un ballon, a été chauffé dans un bain-marie bouillant, pendant six heures.

En même temps, un courant d'hydrogène purifié traversait le ballon : ce qui avait le double résultat d'éviter l'action oxydante de l'air, et d'entraîner à mesure l'ammoniaque formée. On recueillait cette dernière dans un tube à boules, contenant de l'acide sulfurique titré.

L'azote initial étant .... $0^{gr},3256$.

On a trouvé, au bout de six heures :

Azote ammoniacal volatilisé .... $0^{gr},0366$.

La moitié seulement du liquide acide employé pendant l'expérience a été utilisée dans ce dernier dosage.

2. L'autre moitié a été évaporée à sec au bain-marie, puis introduite dans un tube de verre dur, avec de la chaux sodée, et chauffée au rouge. Cette opération avait pour but de rechercher s'il s'était formé dans la réaction de la potasse une proportion sensible de quelque composé azoté volatil, susceptible d'être retenu par l'acide sulfurique, sans pouvoir cependant être titré par alcalimétrie, tel que l'aniline, l'indol, ou congénères. Ce second dosage a fourni $Az = 0^{gr},0364$.

La concordance complète des deux chiffres exclut la dernière hypothèse.

En résumé, l'azote ammoniacal déplacé par la potasse étendue, réagissant dans un bain-marie chauffé vers 100°, dans l'espace de six heures, répondait aux 11,24 centièmes de l'azote total initial : soit un neuvième sensiblement.

3. Après élimination de cette dose d'ammoniaque, on a poursuivi l'étude de la liqueur et de la matière restées dans le ballon. On a jeté le tout sur un filtre et on a examiné séparément : d'une part, la partie insoluble, convenablement lavée

à l'eau froide jusqu'à absence d'alcalinité, et d'autre part la partie soluble.

La *partie insoluble*, séchée à froid, puis à chaud, contenait, d'après le dosage à la chaux sodée : Az : 0gr,0418; c'est-à-dire 12,84 centièmes de l'azote initial.

La *partie soluble* a été neutralisée exactement par l'acide sulfurique, et évaporée à sec, au bain-marie d'abord, puis à l'étuve. Le dosage à la chaux sodée, opéré ensuite sur le résidu, a fourni

Az = 0gr,2411,

c'est-à-dire 74,05 centièmes de l'azote initial.

On a donc obtenu, en définitive, pour 100 parties :

Az ammoniacal volatilisé	11,24
Az retenu dans la partie insoluble	12,84
Az retenu dans la partie soluble	74,05
	98,13
Perte	1,87

La perte est aussi faible qu'on pouvait l'espérer dans des traitements si compliqués. Elle prouve que l'azote n'a pas été éliminé sous quelque forme inconnue, ou inaccessible à la méthode de dosage employée.

4. Si l'on compare la réaction exécutée dans un bain-marie bouillant à 100°, avec la réaction opérée à froid, on remarque que cette dernière réaction, lente et progressive, a été plus oin au bout de quarante-six jours, que la réaction opérée au bout de six heures au bain-marie: condition, d'ailleurs, où la température du liquide alcalin plongé dans le bain n'atteignait certainement pas 100°.

On peut conclure de ce résultat que les nombres donnés ci-dessus ne répondent pas à une distinction exacte des divers groupes d'amides ; l'action exécutée au bain-marie n'approchant pas, au bout de six heures, de la limite à laquelle elle

serait épuisée. Cette remarque nous a conduit à exécuter les expériences suivantes, dans lesquelles la durée de la réaction a été à peu près doublée.

III. — *Même expérience répétée à chaud pendant 13 heures.*

On a pris, d'une part, 50 grammes de potasse (K^2O) dissoute dans $1^{lit},500$ d'eau ; et, d'autre part, 200 grammes de terre humide (soit sèche, $194^{gr},8$), contenant : Az = $0^{gr},3256$.

L'expérience a duré treize heures, le ballon étant chauffé dans un bain-marie maintenu à 100°, et ce vase traversé par un courant d'hydrogène.

On a obtenu dans cette expérience :

	gr.	Pour 100 de l'azote total.
1° Azote volatil, éliminé sous forme d'ammoniaque et dosé par neutralisation............	0,0522	16,03
En reprenant les produits condensés dans l'acide sulfurique, évaporant, etc., et traitant le résidu par la chaux sodée, on a obtenu $0^{gr},0518$; ce qui prouve de nouveau que tout l'azote volatilisé et combiné avec l'acide sulfurique pouvait être regardé comme ammoniacal.		
2° Azote fixe dans la *partie insoluble*, lavée à l'eau jusqu'à non alcalinité, puis séchée et traitée par la chaux sodée........................	0,0325	9,98
3° Azote fixe dans la *partie soluble*, neutralisée par HCl et évaporée à sec (sans aucune filtration), puis traitée par la chaux sodée......	0,2412	74,01
Total............	0,3259	100,02

On voit que le contrôle est exact : la somme des trois doses d'azote obtenues étant égale à 100 : il n'y a donc pas d'azote perdu à l'état libre, sous quelque forme ignorée.

Cela fait, pour poursuivre l'étude des principes azotés de la terre, on a partagé en deux la matière insoluble dans la potasse.

IV. — *Matière insoluble dans la potasse à chaud : suite de la réaction alcaline.*

Une *portion de la matière insoluble* de l'expérience précédente a été de nouveau traitée pendant treize heures, à 100°, par la potasse, employée sous la même concentration. On a lavé le résidu et on y a dosé l'azote.

On a trouvé que la partie demeurée insoluble, après ce second traitement, c'est-à-dire au bout de vingt-six heures de réaction au bain-marie, ne renfermait plus que 64,21 pour 100 de l'azote contenu dans la matière insoluble primitive.

Il s'était donc éliminé une nouvelle dose d'azote, représentant 35,79 pour 100, soit le tiers environ : en partie à l'état de composé soluble, en partie à l'état volatil.

Ce résultat met bien en évidence le lent et progressif dédoublement des alcalamides, opéré sous l'influence de la potasse.

V. — *Matière insoluble dans la potasse à chaud, traitée ensuite par l'acide chlorhydrique.*

Une *autre portion de la matière insoluble* de l'expérience III a été traitée par l'acide chlorhydrique étendu, dans la portion de $\frac{1}{5}$ environ d'acide réel par rapport au poids de la matière supposée sèche. On a opéré au bain-marie, pendant treize heures.

Cette opération a laissé une nouvelle partie insoluble, ne renfermant plus que 45,09 pour 100 de l'azote initial de la partie insoluble primitive.

Il s'était donc éliminé, par l'action de l'acide :

54,91 pour 100 de l'azote contenu dans la matière primitivement insoluble dans la potasse ; cette élimination ayant eu lieu sous forme de composés solubles ou volatils.

On remarquera qu'elle surpasse de moitié l'élimination analogue produite sous l'influence de l'alcali.

Ainsi les composés azotés insolubles de la terre sont dédoublés par les acides étendus, aussi bien que par les alcalis, et même plus rapidement.

Ce fait, établi par les preuves les plus rigoureuses, est d'une grande importance dans la discussion des méthodes susceptibles d'être employées pour l'analyse de la terre végétale. Il montre, en effet, combien *il serait peu exact de croire que la réaction des acides étendus est plus convenable que celle des alcalis pour déceler ou doser l'ammoniaque préexistante dans la terre végétale*; nous avons déjà insisté sur ce point (1).

VI. — *Autre essai avec la terre et la potasse, à chaud.*

Un autre essai a été exécuté sur 100 grammes de terre, 25 grammes de potasse, 750 centimètres cubes d'eau; le tout chauffé dans un bain-marie à 100°, pendant 13 heures. Cet essai avait pour but spécial d'examiner la partie soluble dans la potasse.

Il répond en réalité à des conditions de chauffage un peu différentes du n° III, parce que la masse de la matière contenue dans le ballon que l'on maintient au bain-marie, est moindre. On a obtenu

dans la *partie insoluble*, les .... 8,84 centièmes

de l'azote initial

au lieu des .... 9,98 centièmes

obtenus, signalés plus haut (*Essai* n° III).

La *partie soluble* a été traitée cette fois par l'acide sulfurique étendu; ce qui a donné lieu à un produit précipité et à une

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XI, p. 370.

liqueur. L'azote dosé dans le produit ainsi reprécipité contenait les 52,39 centièmes de l'azote initial de la terre. Ce chiffre représente les deux tiers environ de l'azote, amené à l'état de composés solubles par la potasse, dans ces conditions.

VII. — *Autre essai, plus prolongé.*

En poussant plus loin l'action des alcalis étendus sur la terre végétale, on augmente la proportion des principes azotés insolubles dans la potasse : c'est là un résultat inattendu à certains égards, et très digne d'intérêt.

Voici l'expérience

Terre : 75 gr. humide (sèche, 73gr,05) + 19 gr. potasse (K^2O) + eau.

Cette terre renfermait { Azote = 0gr,1220. Carbone = 1gr,3981.

On a chauffé le ballon qui contenait ces matières, au bain-marie, dans un courant lent d'hydrogène, comme toujours. On a obtenu :

	gr.	Pour 100 de l'azote total.
1° Azote volatilisé sous forme de AzH^3......	0,0266	21,80
2° Azote dans la partie insoluble, lavée à l'eau jusqu'à non-alcalinité....................	0,0174	14,26
3° Azote dans les acides bruns précipités par HCl, lequel a été ajouté à la liqueur alcaline jusqu'à neutralisation.........................	0,0213	16,46
La matière brune ainsi précipitée renfermait 1,12 p. 100 de son poids d'azote.		
4° Azote des amides acides et autres principes contenus dans la partie soluble, non precipitable par l'acide chlorhydrique.............	0,0544	44,26
	0,1197	97,78
Perte.....................	0,0023	2,22

Dans ces conditions, le dégagement de l'ammoniaque, augmentant sans cesse, a été amené (*Essai* n° III)

de 16 à 21,8 centièmes de l'azote initial;

tandis que l'azote des composés insolubles dans la potasse était porté (*Essai* n° III)

de 10 à 14 centièmes de l'azote initial.

Pendant ce temps, l'azote des composés solubles dans la potasse, a baissé de 74 à 61,72 centièmes de l'azote initial.

Ainsi l'azote des composés insolubles dans la potasse s'est accru notablement, soit de 10,0 à 14,3 centièmes, d'après les mesures directes.

Plusieurs réactions se poursuivent donc simultanément, lorsque la potasse est mise en présence des principes azotés de la terre végétale. Certains de ces principes, pendant une première période de la réaction, deviennent d'abord solubles dans la potasse, et même forment des composés non reprécipitables de leur solution alcaline par les acides. Mais l'action de la potasse se prolongeant, les principes azotés qu'elle a dissous perdent peu à peu une partie de leur azote, sous forme d'ammoniaque, ou d'alcalamides solubles, et ils sont ramenés par là de nouveau : les uns à l'état de principes insolubles dans la potasse même, les autres à l'état de principes solubles dans la potasse, mais insolubles dans une liqueur acide. Ces composés renferment toujours de l'azote, mais ils sont devenus plus pauvres en cet élément, et dès lors d'un poids moléculaire plus considérable, c'est-à-dire plus condensés ; étant dérivés d'un nombre de molécules plus grand du ligneux, ou plutôt du glucose, générateur initial des principes humiques.

Enfin les derniers principes eux-mêmes ne sont pas absolument stables à l'égard de la potasse ; mais ils sont plus lentement décomposables que les premiers.

VIII. — *Rapport du carbone à l'azote dans les divers composés azotés dérivés de la terre.*

Poussons plus loin notre étude, en déterminant le rapport du carbone à l'azote, dans les composés azotés divers qui peuvent être formés sous l'influence des alcalis, aux dépens de la terre végétale.

Dans son état initial, cette terre renfermait, sur 1 kilogramme (sec) :

	gr.
Carbone organique	19,10
Azote	1,669

Le rapport en poids de ces deux éléments est 11,6 : 1 ou 8,62 centièmes. C'est sensiblement le rapport atomique brut, C^{14} : Az.

Dans l'expérience n° III (treize heures, à 100°, p. 204), la partie insoluble dans les alcalis contenait :

	Poids absolu.	En centièmes du carbone total.
	gr.	
D'après l'analyse élémentaire	C = 0,653	34,2
La partie soluble dans la potasse, mais précipitable par l'acide sulfurique	C = 0,2075	10,9
La partie soluble dans la potasse, non précipitable par les acides	C = 0,9859	51,6
	1,8464	96,7
Perte	0,0636	3,3

Dans l'expérience n° VII (p. 207) poussée plus loin, on a trouvé :

Carbone de la partie insoluble dans la potasse	0,596	31,2
Carbone des acides bruns, précipités par HCl étendu aux dépens de la partie soluble en liqueur alcaline	0,518	27,1
Carbone des principes demeurés dissous, après les deux réactions successives de l'alcali et de l'acide	0,764	40,0
	1,888	98,3
Perte	0,022	1,7

Si l'on compare ces derniers chiffres avec les dosages d'azote effectués sur les mêmes produits, tels qu'ils ont été donnés plus haut (p. 208), on trouve :

1° Pour le carbone de la partie insoluble dans les alcalis, le rapport de l'azote au carbone en poids est le suivant : 100 : 4,0

2° Pour le carbone de la partie dissoute par les alcalis, mais précipitable par les acides, etc............. 100:5,6

3° Pour le carbone de la partie demeurée dissoute et non précipitable par les acides..................... 100 : 9,7

Ce dernier rapport surpasse celui qui a été observé avec la terre initiale (100 : 8,6).

Mais les deux autres rapports lui sont inférieurs, celui de la partie insoluble étant le moindre de tous.

Ce résultat tend à montrer que la fixation de l'eau (opérée sous l'influence des alcalis) sur les composés amidés du sol, les dédouble en les transformant en composés solubles moins condensés ; les composés les plus condensés étant à la fois les moins solubles et les plus pauvres en azote. Cette relation inverse de la solubilité avec les dédoublements, d'une part, et avec la condensation, de l'autre, concorde d'ailleurs avec les résultats généraux des réactions des principes organiques, telles que nous avons coutume de les observer dans nos laboratoires. Elle joue assurément un rôle dans les transformations que la terre végétale peut éprouver, soit par les actions lentes de l'air et des eaux naturelles, soit par celles de la végétation.

B. — Traitement par les acides.

Jusqu'ici nous avons traité la terre d'abord par les alcalis. Il conviendrait de nous occuper maintenant de son traitement initial par les acides. La question est intéressante ; mais nous

n'avons pas cru devoir l'examiner avec les mêmes développements. Exposons cependant quelques résultats observés.

Rappelons que nous avons déjà exposé, dans ce volume, divers résultats observés dans la réaction des acides étendus sur la terre végétale, principalement au point de vue de la formation de l'ammoniaque ; formation que ces acides déterminent constamment (1), avec quelque précaution qu'ils soient employés : ce qui met en suspicion plusieurs procédés pour doser l'ammoniaque préexistante dans la terre. Nous allons présenter aujourd'hui certaines observations nouvelles, relatives à l'action de l'acide chlorhydrique, opérant à la température du bain-marie, ainsi qu'aux dédoublements que cet acide détermine.

2. On a fait chauffer au bain-marie 100 grammes de la terre précédente avec 500 grammes d'eau, renfermant 15 grammes d'acide chlorhydrique (HCl).

Après treize heures de réaction, on a lavé le produit à l'eau chaude, jusqu'à cessation de réaction acide.

On a obtenu, pour 100 parties de l'azote initial ($1^{gr},669$ dans 1 kilogramme de terre), dans deux expériences :

		I.	II.
Azote dans la partie soluble	Azote ammoniacal (par MgO)......	13,7	17,6
	Azote amidé (par la chaux sodée)...	56,2	52,8
Azote dans la partie insoluble (par la chaux sodée)........		29,7	29,0
		99,6	99,4

3. Pour pousser plus loin, la *portion insoluble* dans l'acide chlorhydrique a été traitée par la potasse étendue, à 3 p. 100, au bain-marie, pendant treize heures. Cette opération a fourni

(1) Ce volume, p. 194.

une nouvelle portion soluble et une portion insoluble. La dernière ne contenait plus que le tiers environ de l'azote de la matière insoluble initiale.

On voit que les deux traitements successifs, par l'acide étendu et par l'alcali étendu, au bain-marie, dans les conditions ci-dessus, ont rendu solubles les 91 centièmes de l'azote de la terre végétale.

La même série exécutée dans un ordre inverse (*Essais* nos III et V) avait rendu solubles jusqu'aux 94,5 centièmes de l'azote total.

Ces nombres et ces rapports varient évidemment suivant les conditions des essais.

En résumé, la décomposition des principes azotés contenus dans la terre végétale, qu'elle soit opérée par les alcalis ou par les acides, tend en général à abaisser le poids moléculaire des produits solubles résultants. Ceci fait entrevoir suivant quels mécanismes doit être effectuée l'absorption des matières humiques et azotées du sol par les végétaux.

En effet, d'après les données précédentes :

1° L'influence prolongée des alcalis a rendu solubles, au bout de vingt-six heures au bain-marie, les 93,6 centièmes de l'azote organique contenu à l'origine dans la terre végétale.

2° Sous les influences successives des alcalis d'abord, puis des acides, on est parvenu à un chiffre voisin : 94,5.

3° En opérant dans un ordre inverse, c'est-à-dire en commençant par l'acide chlorhydrique étendu, celui-ci a rendu soluble, au bout de treize heures au bain-marie, les 71 centièmes de l'azote (15 centièmes ayant formé de l'ammoniaque), puis le traitement consécutif par la potasse étendue a rendu solubles 20 centièmes encore; c'est-à-dire que les deux

traitements réunis ont rendu définitivement solubles les 91 centièmes de l'azote organique de la terre.

Ces essais montrent donc comment l'azote insoluble contenu dans les composés humiques peut être graduellement rendu soluble et assimilable. Les actions chimiques développées au sein des végétaux ne sont assurément pas identiques à celles qu'exercent les acides et les alcalis dans nos expériences. Cependant les unes et les autres offrent certains termes de comparaisons, au point de vue des mécanismes chimiques mis en jeu par les carbonates terreux et par l'acide carbonique contenus dans les eaux naturelles, ainsi que par les acides formés dans les végétaux ; les actions naturelles compensant, en raison de leur durée, les effets plus énergiques exercés en un temps plus court, dans nos laboratoires, par les acides et par les alcalis minéraux.

CHAPITRE XIII

SUR LA FORMATION DE L'AMMONIAQUE ET DE COMPOSÉS AZOTÉS VOLATILS, AUX DÉPENS DE LA TERRE ET DES PLANTES (1890)

PREMIÈRE PARTIE

C'est un fait observé par les botanistes, que les plantes cultivées dans une atmosphère restreinte et humide tendent le plus souvent à dépérir; elles sont, dit-on, *asphyxiées* par la vapeur d'eau, même en présence de doses d'acide carbonique et d'oxygène convenables. Cependant, dans une atmosphère illimitée, la présence de l'eau sous forme liquide ou gazeuse, est, au contraire, réputée favorable à la végétation : il y a là une contradiction qui doit tenir à l'intervention de quelque cause spéciale, jusqu'ici méconnue.

J'ai reconnu pareillement, dans mes expériences sur la végétation, exécutées dans des cloches closes de 45 à 50 litres, qu'un renouvellement d'air quotidien s'élevant à un volume égal, c'est-à-dire à 50 litres, ne suffit pas pour assurer le développement normal des plantes; celles-ci ne gagnant guère de carbone, malgré l'introduction de doses convenables d'acide carbonique. En faisant passer 150 litres d'air (pendant une heure par jour), la végétation s'effectue mieux, et la plante finit par s'enrichir à la fois en carbone et en azote cependant sa végétation n'est pas encore normale. Des faits de même ordre ont été signalés par d'autres obser vateurs.

Ces faits sont d'ailleurs analogues à ceux qui ont été vérifiés sur l'homme et sur les animaux supérieurs, auxquels le séjour prolongé dans une atmosphère confinée, même suffisamment riche en oxygène et pauvre en acide carbonique, finit par devenir nuisible; tandis qu'ils vivent mieux dans une atmosphère libre et illimitée.

La différence entre ces effets, dans le cours de la vie animale, serait due, d'après MM. Brown-Séquard et d'Arsonval, à une sorte d'auto-infection, produite par de petites quantités de ptomaïnes, ou autres composés volatils, maintenus en rapport avec l'être vivant dans une atmosphère restreinte.

Je suis arrivé à constater l'existence de principes du même ordre dans une atmosphère confinée, en contact avec la terre seule, ou couverte de végétaux.

Le dispositif de mes expériences, faites sous une cloche de 50 litres (*fig.* 1), ajustée sur une grande capsule de verre, se prêtait particulièrement à ce genre d'essais. En effet, la vapeur d'eau qui s'exhale de la terre et des plantes contenues dans le pot central vient se condenser aux parois de la cloche et ruisselle jusqu'au fond de la capsule, où elle se réunit. Si donc on a soin, d'une part, d'arroser de temps en temps la terre par la tubulure supérieure de la cloche, et, d'autre part, d'évacuer l'eau condensée, à l'aide du robinet inférieur de la capsule, il est facile de récolter des doses d'eau considérables: elles se sont élevées jusqu'à près de 2 litres dans mes essais.

Il faut éviter soigneusement de laisser ruisseler ces eaux à travers la terre même, dont elles pourraient dissoudre certains principes; sans préjudice de l'action nuisible que les principes azotés des eaux de condensation seraient capables d'exercer sur les plantes ou microbes développés dans cette même terre. Ce phénomène nuisible est susceptible d'intervenir

lorsqu'on opère avec la terre humide contenue dans un flacon qu'elle remplit en grande partie.

L'eau condensée dans la capsule, fort limpide d'ailleurs en raison de sa formation régulière par distillation, a été, au fur

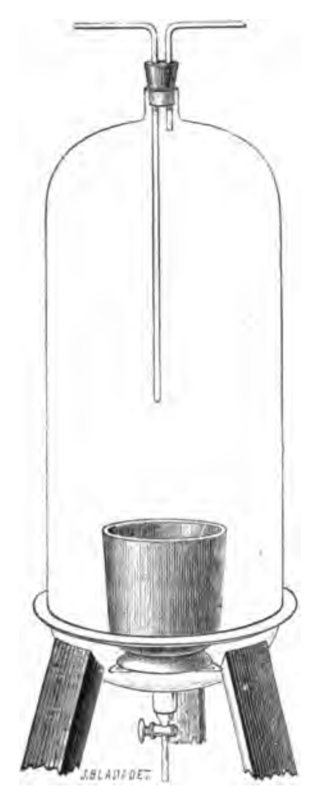


Fig. 1.

et à mesure de son extraction par le robinet inférieur, additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu, jusqu'à réaction nettement acide, puis conservée en flacons pour les analyses. Il ne s'y est pas développé de moisissures, dans les conditions où j'opérais.

On y a déterminé l'ammoniaque (et les alcalis volatils) en la faisant bouillir avec un peu de magnésie, suivant les pro-

cédés connus. La condensation opérée incessamment dans un réfrigérant ascendant permet, comme on sait, de séparer le gaz ammoniac de l'eau et des bases peu volatiles, qui retombent avec l'eau dans le matras renfermant le liquide en ébullition. Cela fait, l'eau mère restée dans le matras a été filtrée, neutralisée et amenée à réaction acidule. Puis on l'a évaporée au bain-marie : on a dosé dans le résidu l'azote organique par la chaux sodée.

Les composés qui renferment ce dernier azote sont : ou les principes azotés initiaux, exhalés sous de faibles tensions par la terre et par les plantes, en même temps que la vapeur d'eau et l'ammoniaque ; ou des principes dérivés de l'altération de ceux-là, par les actions combinées de l'air et de l'eau. La fixité relative de ces divers principes azotés et la présence du carbone au nombre de leurs éléments indiquent, parmi les produits exhalés par la terre et les plantes, la préexistence de certains principes organiques azotés, leurs identiques ou leurs générateurs, et comparables aux ptomaïnes. La dose en était trop faible d'ailleurs pour permettre une étude spéciale.

Voici les résultats observés ; ils l'ont été dans le cours des études exposées au Chapitre précédent.

I. — Terre nue.

N° 78. *Terre* S, renfermant $1^{gr},702$ d'azote par kilogramme sec. — Le pot contenait 2139 grammes de terre (supposée sèche) et 214 grammes d'eau. Il n'a pas été électrisé.

Durée, du 18 mai au 23 juillet 1889.

Capacité de la cloche qui renferme le pot, 50 litres environ.

L'azote fixé sur le système total, déterminé dans le cours de cette expérience, a été trouvé égal aux 2,8 centièmes de l'azote primitif.

Ces conditions étant définies, venons aux composés volatils.

Pendant le cours de l'expérience, on avait introduit de l'eau d'arrosage, en quantité faible d'ailleurs. On a recueilli, en plusieurs fois, 200 centimètres cubes d'eau de condensation, par le robinet inférieur de la coupe de verre, avec les précautions signalées plus haut. Cette eau a fourni :

	gr.
Azote ammoniacal..................	0,0012
Azote organique.....................	0,0009

N° 81. *Même terre* S. — Même durée. Poids de la terre (sèche), 3112 grammes + 311 grammes d'eau. Électrisation (33 volts) (Voy. t. I, p. 460).

Durée (de mai à juillet), neuf semaines.

Azote fixé sur la terre pendant le cours de l'expérience 4,4 centièmes.

On arrose de temps à autre.

On récolte 400 centimètres cubes d'eau de condensation, enfermant :

	gr.
Azote ammoniacal..................	0,0033
Azote organique.....................	0,0010

Il résulte de ces expériences que la terre végétale humide et nue exhale dans l'atmosphère supérieure des traces d'ammoniaque et d'autres composés azotés volatils ; la dose exhalée réellement est même fort supérieure aux chiffres ci-dessus, la terre ayant dû réabsorber à mesure et par places l'ammoniaque et les vapeurs azotées qu'elle exhalait sur d'autres points ; on n'observe donc que la différence compensatrice entre deux effets de signe contraire. Rappelons d'ailleurs que nous avons déjà signalé (1) l'émission de l'ammoniaque par

(1) Tome I, p. 160. *Voir* aussi Boussingault, *Agronomie*, 2e édit., t. I, p. 292 et *passim*.

un sol illimité et par la terre placée dans diverses autres conditions.

Ces faits prouvent de nouveau que la terre végétale, loin de dépouiller entièrement d'ammoniaque et de composés azotés volatils l'atmosphère qui l'environne, en émet, au contraire, une certaine quantité.

II. — Terre avec végétation.

N° 76. *Terre* S, renfermant 1gr,702 d'azote par kilogramme sec.

Le pot contenait 3112 grammes terre (supposée sèche) + 311 grammes eau. Non électrisé.

Du 18 mai au 10 juin 1889.

Ensemencé avec Vesce.

Azote fixé pendant l'expérience sur le système total: 6,4 centièmes de l'azote initial. On a arrosé de temps à autre.

L'eau de condensation, récoltée à mesure, représentait en tout 390 centimètres cubes.

Elle a fourni :

	gr.
Azote ammoniacal.................. ...	0,0000
Azote organique......................	0,0007

Ainsi la végétation, assez active dans cette cloche, a absorbé toute l'ammoniaque qui a pu être émise, en laissant subsister quelque dose des principes azotés volatils. La persistance de ceux-ci se comprend d'autant mieux que ces principes, une fois condensés dans l'eau, ne conservent qu'une tension négligeable; tandis que l'ammoniaque dissoute possède toujours une certaine tension.

N° 77. *Terre* S.

Le pot contenait 3112 grammes de terre et 311 grammes eau. Non électrisé.

Du 18 mai au 28 juillet 1889.

Ensemencé avec Jarosse.

L'azote fixé pendant l'expérience sur le système total a été trouvé nul. Cependant la plante, envisagée séparément, en a fixé une petite quantité; mais non la terre, qui en a un peu perdu.

On a récolté, dans le cours de cette expérience, 1960 centimètres cubes d'eau de condensation.

Celle-ci renfermait :

	gr.
Azote ammoniacal....................	0,0015
Azote organique......................	0,0012

N° 79. Même terre ; mêmes poids. Électrisation (33 volts).

Du 18 mai au 13 juin 1889.

Pot ensemencé avec Vesce.

Le système, pendant le cours de cette expérience, a gagné 5,0 centièmes d'azote, par rapport à l'azote initial.

On a récolté 540 centimètres cubes d'eau de condensation.

Elle renfermait :

	gr.
Azote ammoniacal.....	0,0025
Azote organique......................	0,0011

N° 80. Même terre ; mêmes poids. Électrisation (33 volts). Neuf semaines (mai à juillet).

Pot ensemencé avec Jarosse.

Le système a gagné pendant cette expérience 7,2 centièmes d'azote, et ce gain a eu lieu uniquement par la terre : la plante, dont la végétation s'est mal faite, ayant éprouvé une perte, légère d'ailleurs, et des moisissures blanches ayant apparu sur le sol, à la fin de l'expérience.

On a récolté : eau de condensation, 1700 centimètres cubes.

Celle-ci renfermait :

	gr.
Azote ammoniacal....................	0,0076
Azote organique......................	0,0011

On voit combien la dose des matières azotées peu volatiles et dérivées des principes organiques exhalés est ici caractérisée. Cela est dû sans doute à l'altération finale de la plante.

Dans les autres expériences, la végétation sous cloche a paru normale, quoique modérément active.

Les doses d'ammoniaque et de composés azotés, observés en présence des végétaux, méritent d'autant plus l'attention qu'elles sont inférieures à la réalité ; en raison de la compensation signalée plus haut et aussi parce que les cloches ont été balayées chaque jour, pendant une heure environ, par un volume d'air triple de celui qu'elles contenaient : circonstance qui a nécessairement éliminé une portion de l'ammoniaque et des produits volatils.

En résumé :

La végétation, dans les conditions où j'opérais, a été constamment accompagnée par une exhalaison d'ammoniaque et d'autres composés volatils ; exhalaison très faible d'ailleurs et de l'ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse observé avec la terre nue. Quelque minime qu'elle soit, elle mérite pourtant beaucoup d'attention : d'abord parce qu'elle établit que la terre et les plantes émettent de l'ammoniaque et des corps azotés volatils dans leur état normal ; et, en second lieu, parce que les composés azotés volatils émis par les êtres vivants sont souvent doués d'une extrême activité physiologique et toxique à l'égard des êtres mêmes qui les ont sécrétés.

DEUXIÈME PARTIE

J'ai fait, dans le cours de l'année 1890, quelques observations nouvelles sur l'émission, par la terre, de certains composés azotés volatils, que j'avais signalés pendant ma précédente campagne d'expériences (voir ci-dessus) : le sujet est assez intéressant, au point de vue physiologique et agricole, pour qu'il m'ait paru utile de faire connaître ces observations.

Les essais présents ont été réalisés avec des sables argileux ou des argiles pauvres en azote, mais amenés à peu près à la limite naturelle de saturation par cet élément de la matière organique qu'ils renferment. Ils étaient disposés dans des pots de porcelaine, renfermant 1 kilogramme de matière, et placés dans de grandes cloches, de la capacité de 50 litres, ajustées sur des capsules de verre destinées à recueillir l'eau de condensation (figure ci-dessus, p. 217)

Les expériences ont duré cinq mois et demi, de mai à octobre.

Pendant une première période, on a arrosé de temps en temps, par la tubulure supérieure ; de façon à empêcher le sol de se dessécher. L'eau évaporée se condensait à mesure sur les parois de la cloche, et elle était extraite chaque semaine par la tubulure inférieure, puis additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu, et mise à part.

Durant le même temps, un petit vase, renfermant de l'acide sulfurique étendu, était placé sous la cloche, au voisinage du pot qui contenait la terre; dans l'intention de recueillir séparément, s'il se pouvait, le gaz ammoniac exhalé dans l'atmosphère de la cloche.

Pendant la seconde période, de durée à peu près égale,

on a cessé tout arrosage, et, par suite, la terre s'est desséchée, en même temps que cessaient les condensations d'eau sur les parois de la cloche.

A la fin, on a dosé :

1° L'ammoniaque condensée directement dans l'acide sulfurique étendu ;

2° L'ammoniaque, déplaçable par la magnésie, telle qu'elle s'était accumulée dans les eaux de condensation ;

3° L'azote organique contenu dans celle-ci, après élimination de l'ammoniaque ; azote dosable après neutralisation par un léger excès d'acide, évaporation à sec et traitement du résidu au rouge par la chaux sodée.

Voici les résultats :

	gr.
N° 115. — 1 kilogr. sable argileux renfermant : Azote........	0,090
Azote ammoniacal de l'eau d'arrosage.............	0,000048

Les produits exhalés ont fourni :

		gr.
Première période (arrosage)	Azote ammoniacal, recueilli dans l'acide sulfurique.	0,00012
	Azote ammoniacal des eaux de condensation.....	0,00012
	Azote organique des mêmes eaux................	0,00220
		0,00244
Seconde période (pas d'arrosage)	Azote ammoniacal, recueilli dans l'acide sulfurique...........	0,000007
	Azote ammoniacal des eaux de condensation.....	0,000007
	Azote organique des mêmes eaux................	0,000040
		0,000054

N° 121. — 1 kilogr. sable argileux, avec addition d'une petite quantité de terre faite à froid, le tout renfermant : Azote..........	0,091
Azote ammoniacal de l'eau distillée, arrosage.......	0,000048

Première période (arrosage)	Azote ammoniacal recueilli dans l'acide sulfurique.	0,00015
	Azote ammoniacal des eaux de condensation.....	0,00070
	Azote organique des mêmes eaux................	0,00120
		0,00205

Seconde période.	Azote recueilli dans l'acide sulfurique............	0,000007
	Azote ammoniacal des eaux de condensation....	Nul
	Azote organique des mêmes eaux................	0,000040
		0,000047

N° 126. — 1 kilogr. argile blanche, avec addition d'infusion de terre, le tout renfermant : Azote............. 0,047
Azote ammoniacal de l'eau distillée, arrosage...... 0,000048

Première période (arrosage)	Azote ammoniacal recueilli dans l'acide sulfurique.	0,0001
	Azote ammoniacal des eaux de condensation.....	0,00055
	Azote organique des mêmes eaux................	0,00076
		0,00142

D'autres essais, faits avec addition de diverses matières organiques, telles que mannite, amidon, dérivé humique du sucre, ont fourni des résultats tout à fait analogues ; mais il paraît inutile d'en reproduire le détail, à cause de la similitude des nombres et des conclusions.

D'après les chiffres qui précèdent, on voit d'abord que l'exhalaison des produits azotés a eu lieu avec une certaine activité relative (2 milligrammes en deux mois et demi), tant que l'arrosage a maintenu la terre humide et l'évaporation intérieure.

Avec la terre non arrosée, le phénomène consécutif est devenu incomparablement plus lent; cependant, il a subsisté, c'est-à-dire que le sol sec a continué à exhaler des traces de composés azotés volatils, pendant la seconde période, de durée à peu près égale à la première.

Le vase renfermant de l'acide sulfurique étendu, placé à côté du pot qui contenait la terre, n'a guère arrêté que la moitié de ces faibles doses de l'ammoniaque : probablement parce que, d'un côté, sa surface n'était qu'une très petite fraction de la surface de condensation des vapeurs, et que, de l'autre, la tension de l'ammoniaque dans l'eau, une fois condensée et accumulée dans la capsule inférieure, était

tellement petite, que l'alcali volatil n'avait pas le temps de se répandre suffisamment dans l'atmosphère supérieure, pendant l'intervalle des récoltes de l'eau condensée.

Enfin, et c'est là le résultat le plus intéressant, l'azote contenu dans les composés organiques volatils, émis dans ces conditions par le sable argileux, a toujours été fort supérieur à l'azote émis sous forme d'ammoniaque. La terre végétale, vingt fois plus riche en azote que le sable argileux ci-dessus, avait émis également ces deux ordres de composés, dans mes essais précédents ; mais l'azote ammoniacal y prédominait sur l'azote organique, tout en lui demeurant comparable, soit avec la terre nue, soit en présence des plantes supérieures. Il est probable que ces phénomènes subissent, dans tous les cas, l'influence de la végétation des microbes ou plantes inférieures, contenus dans tous les sols, lesquels fabriquent les traces observées de matières azotées volatiles, sortes de ptomaïnes végétales.

CHAPITRE XIV

SUR L'ODEUR PROPRE DE LA TERRE (1892)

On connait l'odeur spéciale et qui n'est pas sans agrément, émise par la terre végétale récemment mouillée, après une courte pluie par exemple. Nous avons fait quelques essais pour en rechercher l'origine. Ces essais tendent à établir que le principe essentiel de cette odeur réside dans un composé organique, neutre, de la famille aromatique, et qui est entraîné par la vapeur d'eau, à la façon des corps possédant une très faible tension. L'odeur en est pénétrante, presque piquante, analogue à celle des matières camphrées, distincte d'ailleurs de celle des nombreuses substances connues de nous. Quant à la proportion, elle est extrêmement faible et peut être regardée comme voisine de quelques millionièmes.

Ce nouveau principe n'est ni un acide, ni un alcali, ni même un aldéhyde normal ; ses solutions aqueuses concentrées sont précipitables par le carbonate de potasse, avec production d'un anneau résineux. Chauffées avec la potasse, elles développent une odeur âcre, analogue à la résine d'aldéhyde. Elles ne réduisent pas le nitrate d'argent ammoniacal. Enfin, elles donnent lieu, dans les conditions connues, c'est-à-dire par l'emploi de la potasse et de l'iode, à une abondante formation d'iodoforme (1), propriété

(1) Cependant nous n'avons rencontré dans les produits volatils émis par la terre végétale que nous avons étudiée ni furfurol, ni acétone ; non

commune d'ailleurs à un grand nombre de substances.

Voici comment nous avons constaté ce principe. On a pris 3 kilogrammes de terre végétale, c'est-à-dire du mélange de sable argileux faiblement calcaire et de matière humique, qui constitue le sol des prairies de la Station de chimie végétale de Meudon. Après l'avoir minutieusement débarrassée de tout débris organique visible, on l'a placée dans un alambic de verre, en s'arrangeant pour que la matière contînt 10 à 12 centièmes d'eau au moins. L'alambic a été plongé dans un bain-marie et maintenu vers 60°, pendant plusieurs heures. L'eau condensée s'écoulait à mesure, par le bec de l'alambic. On en a recueilli 175 centimètres cubes, doués de l'odeur spécifique.

Cette eau distillée a été rectifiée de nouveau, de façon à obtenir seulement 20 centimètres cubes. L'odeur s'exalte dans le produit volatilisé, sans cependant disparaître entièrement dans le résidu non évaporé : ce qui atteste la faible tension de vapeur du produit, assimilable sous ce rapport au camphre ou au menthol.

Le liquide offre une réaction alcaline; il contient de l'ammoniaque et réduit le nitrate d'argent ammoniacal ; dernière réaction due à quelque alcali pyridique, ou analogue, car il a suffi de distiller de nouveau avec une trace d'acide sulfurique étendu pour obtenir un liquide neutre, privé d'action réductrice, et qui cependant conservait toujours son odeur propre. L'addition d'un alcali à la liqueur n'a pas fait davantage disparaître l'odeur, du moins immédiatement.

Les 20 centimètres cubes ont été réduits par deux nouvelles

plus que l'alcool ordinaire, signalé par M. Müntz dans certaines terres, où son existence est d'ailleurs facile à expliquer. Mais elle ne paraît pas constituer un fait général.

distillations à 1 centimètre cube. L'odeur s'est exaltée de plus en plus.

A ce centimètre cube, on a ajouté du carbonate de potasse pur et cristallisé : la liqueur s'est troublée aussitôt; il a fallu quelques heures pour l'éclaircir et il s'est formé à sa surface un anneau résineux, presque insensible, représentant tout au plus 1 à 2 centigrammes d'une matière, que nous n'avons réussi à identifier avec aucun principe connu. Mais les réactions décrites plus haut permettent au moins d'en assigner le caractère général.

La distillation de la terre chauffée au bain-marie, après mélange avec un peu de chaux éteinte, a formé un liquide plus riche en alcalis volatils, comme on devait s'y attendre; mais le principe neutre et aromatique s'y trouvait également contenu, sans que la proportion en parût augmentée.

Le composé odorant qui vient d'être signalé est sans doute un produit de sécrétion de quelque végétal ou algue microscopique (Oscillariées), qui se développe au sein de la terre mouillée.

CHAPITRE XV

SUR LA FORMATION DE L'AMMONIAQUE AUX DÉPENS DES AMIDES ET DES SELS AMMONIACAUX DÉPLACEMENT DE L'AMMONIAQUE PAR LA MAGNÉSIE (1887)

On a vu dans le tome I de cet ouvrage comment, en poursuivant nos études sur la constitution de la terre végétale, nous nous sommes trouvés conduits à traiter une question très intéressante en soi, quoique accessoire au point de vue de nos recherches personnelles : nous voulons dire le dosage de l'ammoniaque dans la terre végétale. Nous croyons utile d'y revenir et d'une façon plus approfondie. Cette question a été déjà examinée avec beaucoup de soin par Boussingault et par M. Schlœsing. Elle est plus difficile qu'on ne pourrait le croire à première vue : les méthodes ordinaires par lesquelles on dose l'ammoniaque en chimie, en la déplaçant au moyen de la potasse, de la soude, de la chaux, ou de la magnésie, ne pouvant être appliquées ici sans de grandes réserves.

En effet, la terre ne renferme pas seulement de l'ammoniaque libre ou combinée, facile à déplacer par les alcalis : elle n'en renferme même, en général, que des traces excessivement faibles. Mais elle contient aussi des sels ammoniacaux insolubles, tels que le phosphate ammoniaco-magnésien et divers composés ammoniacaux dérivés des acides humiques; tous sels et composés dont la décomposition directe par les

alcalis, par la magnésie spécialement, est lente et progressive, presque interminable à froid, et beaucoup plus difficile à réaliser, même à 100°, que celle des sels ammoniacaux ordinaires et solubles. Ce n'est pas tout : la terre renferme aussi des principes amidés très divers, les uns fort résistants aux alcalis, surtout à froid; les autres, au contraire, lentement altérables par la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, et même par l'eau pure, altérables, disons-nous, à froid déjà, et plus encore à 100°. De telle sorte qu'il reste souvent incertain si l'ammoniaque obtenue avec le concours de ces réactifs dérive de sels ammoniacaux préexistants et lentement décomposables, ou bien de composés amidés facilement altérables. La distinction entre ces derniers amides et les sels ammoniacaux lentement décomposables, en particulier, est toujours incertaine.

Au lieu de recourir aux alcalis pour isoler l'ammoniaque, soit libre, soit préexistante sous forme saline, on a pensé à employer les acides, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Mais ici se présente une nouvelle difficulté. En effet, la régénération de l'ammoniaque aux dépens des amides ne se produit pas seulement par les alcalis, comme les chimistes l'ont observé de tout temps, et comme l'ont précisé les expériences de Boussingault, celles de M. Schlœsing et les nôtres propres; mais cette action régénératrice d'ammoniaque, les acides minéraux, même étendus, la produisent aussi, et nous l'établirons plus loin : leur emploi pour distinguer l'ammoniaque libre ou saline préexistante, de celle qui dérive des amides, donne lieu dès lors à des incertitudes du même ordre que l'emploi des alcalis.

La grande altérabilité de certains principes azotés ou amidés, contenus dans la terre végétale, est un fait d'une haute importance; car elle a pour effet de donner lieu au

sein de la terre végétale, par le simple jeu des actions naturelles, à un dégagement continu d'ammoniaque : dégagement très lent et très faible sans doute, mais qui joue assurément un rôle essentiel dans le développement des végétaux.

C'est en cherchant à définir ce rôle et à examiner les conditions théoriques de son exercice que nous avons été conduits à exécuter une longue série de recherches, exposées dans les pages suivantes ; recherches qui touchent en même temps diverses questions générales de mécanique chimique.

Voici la liste de nos travaux.

1. *Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie.* — On montre dans cette partie que le déplacement de l'ammoniaque, dans certains sels par la magnésie, est plus lent et plus difficile, surtout à froid, et même à 100°, que le déplacement de l'ammoniaque dans les mêmes sels par la potasse ou la soude. La présence de la magnésie ralentit même ce dernier, à moins que les alcalis solubles ne soient en dose très prépondérante.

Ces phénomènes trouvent leur explication dans la formation des composés ammoniaco-magnésiens. Observons cependant que ces composés, étant dissociés, n'opposent dès lors au déplacement de l'ammoniaque qu'une résistance incomplète. Il en est surtout ainsi si l'élimination progressive de l'ammoniaque modifie incessamment les conditions de l'équilibre qui tendrait à s'établir.

2. Nous avons été ainsi conduits à examiner de plus près les conditions de cet équilibre de dissociation et à définir les énergies qui y président, par la détermination des quantités de chaleur mises en jeu : tel est l'objet de nos *Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens.*

3. Le chapitre XV, intitulé : *Contributions à la décomposition des amides par l'eau et par les acides étendus*, se rapporte à la question générale du dosage de l'ammoniaque préexistante dans les sols. Par opposition aux expériences précédentes, qui établissaient la lenteur avec laquelle certains sels ammoniacaux se décomposent au contact de la magnésie, on montre dans ce chapitre que les acides, les alcalis et même l'eau pure déterminent une décomposition progressive de certains amides, avec régénération d'ammoniaque.

On distinguera à cet égard les amides dérivés directement de l'union de l'ammoniaque avec les acides, corps susceptibles de régénérer aisément lesdits alcalis volatils, et les alcalamides, dérivés de l'union de ces mêmes acides avec des alcalis organiques non volatils. Ce n'est pas que certains de ces alcalamides soient moins altérables que les amides précédentes; mais ils ne manifestent pas d'ammoniaque, ou d'alcalis volatils, par leur décomposition. Il en est ainsi parce que les alcalis fixes qu'ils régénèrent résultent eux-mêmes de l'union de l'ammoniaque avec des corps non acides, tels que les alcools ou les aldéhydes, et ne régénèrent pas facilement l'ammoniaque elle-même sous l'influence des acides étendus ou des alcalis, soit à froid, soit à 100°.

De là plusieurs groupes d'amides, se comportant très différemment au point de vue qui nous occupe, à savoir :

Les amides, dérivés de l'union des acides avec l'ammoniaque, et la régénérant assez aisément.

Les amines, dérivées de l'union des alcools ou des aldéhydes avec l'ammoniaque, qu'elles régénèrent assez difficilement : à la vérité, les amines volatiles se comportent à peu près comme l'ammoniaque, au point de vue qui nous occupe; mais il en autrement des alcalis fixes ou peu volatils.

Enfin, les alcalamides, et surtout les dérivés de l'union des amines fixes avec les acides.

Ces distinctions sont fort importantes pour l'analyse chimique.

4. Le dégagement lent d'ammoniaque que manifeste la terre végétale a été souvent attribué au carbonate d'ammoniaque, soit préexistant, soit formé par la réaction du carbonate de chaux sur les sels ammoniacaux du sol, avec le concours de l'humidité. Pour prendre une idée plus exacte des principes qui peuvent régler de telles réactions, il nous a paru utile de soumettre à une étude spéciale le bicarbonate d'ammoniaque. Nous avons examiné d'abord dans le chapitre XVI la *tension du bicarbonate d'ammoniaque sec*.

5. Puis nous avons étudié dans le chapitre XVII la *décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau*, laquelle présente des circonstances spéciales et caractéristiques.

6. De même, l'examen des conditions de décomposition du phosphate ammoniaco-magnésien par les alcalis et, plus généralement, du déplacement de l'ammoniaque par la magnésie, en présence des phosphates, composés présents dans toutes les terres végétales ; cet examen, disons-nous, nous a engagés dans un travail considérable et qui a une valeur propre. Nous le résumerons dans le chapitre XVIII, intitulé : *Recherches sur les phosphates*, et qui comprend en particulier des recherches sur le phosphate ammoniaco-magnésien. Nous y établissons l'existence de deux états moléculaires distincts : l'un amorphe et colloïdal, l'autre cristallisé pour les phosphates insolubles, tels que ceux de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, etc. L'existence de ces deux états, ainsi que celle de certains sels doubles cristallisés, produits dans la précipitation de ces mêmes phosphates, donnent

lieu à des considérations fort importantes sur la constitution même des phosphates, et sur les conditions du déplacement de l'ammoniaque par la magnésie en présence des phosphates, objet initial de notre recherche.

PREMIÈRE PARTIE

Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie.

Nous avons eu occasion de faire diverses observations sur le déplacement de l'ammoniaque, tant à froid qu'à chaud, par les alcalis, tels que la soude et les terres alcalines, la chaux, et spécialement la magnésie.

Ces expériences démontrent la difficulté et la lenteur du déplacement de l'ammoniaque dans les sels doubles; bien que ce déplacement ne soit pas, tant s'en faut, devenu absolument impraticable. Mais elles établissent que, dans des conditions données, la magnésie et, pour certains cas, la chaux, ne réussissent qu'avec bien de la peine à déplacer entièrement l'ammoniaque à froid. Cette difficulté existe même à 100°.

Elle existe surtout pour l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé; dans les chlorures doubles d'ammonium et de magnésium, quoique à un degré moindre; enfin dans le chlorhydrate d'ammoniaque, à un degré moindre encore.

Les sels qui ont subi une première action de la magnésie, lorsqu'on les soumet dans des conditions ménagées à l'action ultérieure de la soude étendue et bouillante, pendant une heure, persistent parfois à garder une portion notable de leur ammoniaque. Cependant cette ammoniaque peut être éliminée à la longue, surtout dans des appareils où l'eau,

condensée à des températures croissantes, finit par abandonner toute l'ammoniaque dissoute. L'élimination, dans tous les cas, a lieu entièrement et rapidement par l'action de la chaux sodée au rouge.

L'hydrate de chaux ne déplace à 100°, par une ébullition qui n'est pas extrêmement prolongée, qu'une portion de l'ammoniaque contenue dans le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé.

A froid l'action de la chaux se prolonge indéfiniment en présence de ce sel. Elle se prolonge aussi fort longtemps en présence des chlorures doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc, quoique ces sels doubles soient plus attaquables que le phosphate ammoniaco-magnésien. Ce phosphate d'ailleurs, dans son état colloïdal et récemment précipité, est plus altérable que dans l'état cristallisé.

La soude seule est tout à fait efficace pour déplacer l'ammoniaque à 100°, en présence des sels magnésiens, lorsqu'on l'emploie du premier coup. Toutefois, elle n'y réussit, dans les conditions d'une distillation ordinaire, qu'au bout d'un temps plus long qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque pur. Si l'on opère à froid, dans des solutions diluées, son action est progressive et parfois presque interminable. Par exemple, le déplacement de l'ammoniaque n'était pas achevé à froid au bout de sept et même de treize jours, avec le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé. Les chlorures doubles d'ammonium et de magnésium ou de zinc résistent un peu moins : dans un appareil ordinaire, ils n'avaient pas perdu toute leur ammoniaque, par l'action de la soude étendue, au bout de trois jours, contrairement à ce qui arrive au chlorhydrate d'ammoniaque. Ces sels doubles ont exigé ainsi une semaine à froid.

La soude, mêlée à l'avance avec la magnésie, agit à peu

près comme la soude pure sur les sels précédents. Mais, si l'on a fait agir d'abord la magnésie seule pendant quelque temps, ainsi qu'on l'a dit plus haut, la soude demeure ensuite peu efficace à compléter l'action, du moins dans un temps comparable à celui qui suffit avec les sels ammoniacaux simples. Cependant, par une ébullition suffisamment prolongée, on finit par en déplacer touto l'ammoniaque.

De tels faits sont tout à fait analogues à ceux que nous avons observés avec certains corps amidés et aussi avec certaines terres végétales, contenant à la fois des phosphates, des sels magnésiens et des composés humiques azotés.

Pour éviter tout malentendu, une remarque essentielle doit être faite ici.

En ce qui touche le chlorhydrate d'ammoniaque et les chlorures doubles traités par la magnésie, nous voulons parler d'une incapacité relative et non absolue; c'est-à-dire qui s'applique aux mêmes conditions de temps, de température et de volatilisation de l'eau, où la chaux et la soude opèrent un déplacement total. On peut, en effet, rendre ce déplacement complet à la longue, dans tous les cas, si l'on pousse beaucoup plus loin la distillation; ou bien, si l'on opère dans des conditions spéciales d'élimination de l'ammoniaque et de séparation entre cet alcali gazeux et l'eau : par exemple, à l'aide de condensations partielles et successives à des températures décroissantes, telles que celles qui ont lieu dans le serpentin ascendant de grand diamètre employé par M. Schlœsing. Mais le ralentissement du déplacement et la difficulté d'opérer une réaction complète avec la magnésie, surtout à froid et même à 100°, en présence du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé particulièrement, n'en sont pas moins faciles à constater. Nous ne savons même s'il est possible d'y parvenir à froid, dans un temps pratique, lors-

qu'on traite par la magnésie le phosphate ammoniaco-magnésien isolé préalablement et cristallisé. En tout cas, cette impuissance de la magnésie à éliminer les dernières portions d'ammoniaque est essentiellement comparative.

La théorie indique qu'elle ne saurait avoir rien d'absolu; attendu qu'elle s'applique à des composés dissociés, dans lesquels l'ammoniaque conserve une certaine tension : il importe de ne point laisser place à quelque équivoque à cet égard. En raison de l'existence de cette tension, si faible qu'elle soit, il est facile de prévoir que l'élimination progressive de l'ammoniaque serait une question de temps, de température et de quantités relatives d'eau vaporisée.

Mais le fait lui-même de la résistance beaucoup plus grande des sels ammoniaco-magnésiens à la décomposition par la magnésie à 100°, et surtout à froid, n'en mérite pas moins d'être signalé, tant au point de vue de l'analyse que de la mécanique chimique.

Cette résistance s'explique par la formation de certains composés complexes, tels que les oxydes doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc (ou de cuivre, etc.), les chlorures ammoniacaux de ces métaux, et les sels basiques dérivés de ces oxydes doubles : oxydes doubles, chlorures ammoniacaux et sels basiques formés parfois avec des dégagements de chaleur tels que les alcalis fixes seraient impuissants à les décomposer, si ces sels et oxydes doubles n'étaient à l'état d'équilibre et de dissociation partielle, en présence de l'eau. C'est cette dissociation, croissante avec la température, qui règle en définitive le partage des bases et, par suite, la tension en vertu de laquelle l'ammoniaque s'élimine plus ou moins rapidement.

On définira la chaleur propre de formation des sels formés par ces oxydes doubles dans un autre chapitre; mais on va

se borner ici à exposer les faits relatifs à la durée et à la difficulté relative des déplacements.

Donnons le détail de nos expériences, en commençant par le phosphate ammoniaco-magnésien, qui fournit les résultats les plus caractérisés. Puis nous parlerons du chlorhydrate d'ammoniaque et des sels doubles qu'il forme avec les chlorures de magnésium et de zinc.

I. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce sel a été préparé par précipitation et lavages, jusqu'à ce qu'il prît l'apparence cristalline, puis il a été maintenu quelque temps à 100°; opération qui a eu pour résultat, prévu d'ailleurs, de lui faire perdre une partie de son eau et de son ammoniaque. Après l'avoir subie et dans l'état où nous l'avons mis en œuvre, il contenait seulement 7,6 d'azote. La dessiccation lui avait fait perdre un sixième environ de son ammoniaque (d'après analyse complète), c'est-à-dire la portion d'ammoniaque la plus facilement déplaçable ; ce qui rendait les essais ultérieurs plus décisifs.

Les dosages qui vont suivre ont été opérés sur des poids de sel compris entre $0^{gr},50$ et $0^{gr},30$; mesurés chaque fois avec précision.

1. *Soude à chaud.*

On délaye le phosphate ammoniaco-magnésien précédent dans 1 litre d'eau distillée ; on y ajoute 100 centimètres cubes d'une solution de soude, contenant 5 à 6 grammes d'alcali caustique (Na^2O).

Les liqueurs sont renfermées dans un ballon, dont le col est surmonté par une large pipette supérieure, suivie d'un tube en forme de Λ renversé, communiquant avec un serpen-

tin refroidi ; la pointe inférieure du serpentin affleure sous la solution titrée d'acide, destinée aux dosages.

On fait bouillir et l'on procède par distillation ménagée ; l'eau se condensant imparfaitement dans le tube en Λ, en y prenant toutes les températures intermédiaires, depuis la température ordinaire jusqu'au voisinage de 100° : l'eau condensée retombe dans le ballon. Dans cette disposition, on met en jeu la tension de l'ammoniaque dissoute dans l'eau, tension croissante à mesure que celle-ci se condense à une température plus élevée : ce qui est plus avantageux pour séparer l'ammoniaque qu'une distillation ordinaire. En distillant les deux cinquièmes du liquide dans ces conditions, on parvient en effet à une séparation totale. Cependant le *modus agendi* précédent est moins favorable que l'emploi du serpentin ascendant de grand diamètre, où le fractionnement des régions de condensation, maintenues à diverses températures, et le départ successif de l'ammoniaque, passant de l'une de ces régions à l'autre, s'opère sur une longueur beaucoup plus considérable. Mais, avec ce dernier, il est plus difficile, par contre, de distinguer les phases successives du phénomène. Quoi qu'il en soit, telle est la disposition que nous avons employée dans les essais actuels.

		Centièmes.
Poids du sel : 0gr,3582. —	Azote ammoniacal, après une demi-heure d'ébullition	7,39
	Azote ammoniacal, après une heure d'ébullition	7,66

La réaction était alors complète.

Observons qu'une demi-heure suffisait pour dégager la totalité de l'ammoniaque de son chlorhydrate, dans le même appareil et les mêmes conditions.

2. *Soude à froid.*

On a délayé le phosphate ammoniaco-magnésien défini plus haut dans 100 à 125 centimètres cubes d'une solution de soude, renfermant 6 à 8 grammes de cet alcali. On a employé, dans les expériences dont on va donner les chiffres, 0gr,3133 et 0gr,4130 du sel précédent.

On opère dans un vase fermé, en présence d'un volume connu d'acide sulfurique titré. On ouvre ce vase pour changer l'acide et l'on remplace celui-ci de temps en temps, afin de doser les quantités déplacées successivement. On a trouvé :

Azote ammoniacal,	après 24 heures,	3,5	centièmes.
»	après 48 »	4,91	»
»	après 3 jours,	5,99	»
»	après 7 »	7,07	»
»	après 13 »	7,17	»

Le déplacement a donc été progressif et il n'était pas terminé au bout de treize jours.

Il n'est pas douteux qu'il se serait complété au bout d'un temps plus long encore; mais ce ne sont pas là des conditions usitées dans les dosages analytiques.

3. *Chaux à chaud.*

5 grammes de chaux vive en poudre, et 1 litre d'eau :

Première expérience.

0gr,4824 du phosphate défini plus haut. —	Une demi-heure d'ébullition	2,36	azote.
»	Une heure »	2,56	»

Deuxième expérience.

0gr,3408 de sel. —	Une demi-heure »	4,66	»
»	Une heure »	4,95	»

Les deux expériences ont donné des résultats dissemblables, à cause de la manière différente suivant laquelle la distillation a été conduite.

Dans les deux cas, le déplacement de l'ammoniaque a été très incomplet pour ces conditions, puisqu'il n'atteignait pas les deux tiers du contenu du sel employé. Il a varié en raison du contact plus ou moins parfait des deux corps insolubles, la chaux et le phosphate. Une fois ce contact établi et la première réaction produite, celle-ci se poursuit avec une lenteur qui la rend interminable.

Boussingault avait déjà fait quelques observations analogues, mais moins étendues.

4. *Chaux et soude, employées successivement à chaud.*

Ces expériences font suite aux précédentes. En effet, pour essayer de compléter la réaction, nous avons ajouté par un robinet latéral, et sans ouvrir le ballon, 100 centimètres cubes d'une solution de soude caustique et poursuivi la première des expériences ci-dessus, sur le même appareil. A cet effet, après une heure d'ébullition, laquelle avait déjà dégagé 2,56 centièmes d'azote, une nouvelle dose d'ammoniaque s'est ainsi dégagée : soit en une heure 3,75 ; ce qui, joint aux 2,56 déjà séparés, fait en tout 6,31 centièmes d'azote, au lieu de 7,66, chiffre total.

Avec le second échantillon, en opérant de la même manière, on a obtenu, par la dernière opération, 2,22 centièmes : soit en tout 7,17 centièmes d'azote.

On voit que le déplacement de l'ammoniaque, après une ébullition de deux heures, dans les conditions de notre appareil, et en présence des deux bases successivement ajoutées (quatre bases en tout, c'est-à-dire chaux, soude,

magnésie, ammoniaque), n'a pas été complet. Or, dans les mêmes conditions, une demi-heure aurait suffi avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'insolubilité des phosphates, tant de magnésie que de chaux, intervient certainement dans ces phénomènes; mais nous nous bornerons à constater les faits, ne les examinant aujourd'hui que sous le rapport analytique.

5. *Chaux à froid.*

Il est facile de prévoir que l'action de la chaux à froid sur le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé demeurera partielle, même au bout d'un temps considérable.

Soient en effet 0gr,4332 du sel défini plus haut, 125 centimètres cubes d'eau et 5 grammes de chaux en poudre.

On a trouvé pour l'azote ammoniacal :

Après 48 heures.............	2,70 centièmes.
» 5 jours..............	5,10 »
» 8 »	5,65 »
» 11 »	5,71 »

au lieu de 7,66 centièmes. L'action se ralentissait de plus en plus.

6. *Magnésie.*

L'action de cette base est des plus caractéristiques. On a opéré avec 5 grammes de magnésie calcinée, dite *pure*; mais contenant encore un peu de carbonate.

Dans une première expérience, faite en présence de 1 litre d'eau : 0gr,5112 du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, tel qu'il a été défini plus haut, ce sel étant maintenu pendant une heure à l'ébullition, n'ont pas fourni trace d'ammoniaque.

Dans une seconde expérience, faite avec 0gr,4736 du même phosphate ammoniaco-magnésien, on a obtenu un peu d'ammoniaque : soit 1,01 centième d'azote ammoniacal; au lieu de 7,6 centièmes.

La magnésie n'a donc pas déplacé, du moins notablement à 100°, pendant une heure, l'ammoniaque dans le phosphate double mis en expérience.

7. *Magnésie et soude.*

L'action de ces deux bases, employées à la fois, est fort différente, selon les conditions.

Si elles sont mêlées à l'avance, avant d'être mises en contact avec le phosphate ammoniaco-magnésien, la soude agit comme si elle était seule.

0gr,4550 du sel défini plus haut ont fourni ainsi, après une demi-heure d'ébullition : 7,47 centièmes d'azote ammoniacal; au lieu de 7,39 obtenus avec la soude seule et le même échantillon, dans le même temps.

Mais si l'on a fait bouillir au préalable le phosphate cristallisé avec la magnésie, l'action de la soude est plus lente et demeure incomplète, même après une heure d'ébullition.

Rappelons les deux expériences ci-dessus, en les complétant.

Premier essai.

0,5112 de sel, magnésie seule, 1 heure... 0,0

On ajoute alors la soude; on fait bouillir :

1 demi-heure.......	5,28 d'azote ammoniacal.
1 heure.............	5,41 »

Deuxième essai.

0,4736 de sel, magnésie seule, 1 heure : 1,01 d'azote ammoniacal.

On ajoute la soude :

1 demi-heure, nouvelle dose d'azote.....	4,51
1 heure	4,57

D'après ces faits, au bout de ce temps, il manquait encore, dans un cas comme dans l'autre, 2 centièmes, ou près d'un tiers de l'azote ammoniacal, demeuré engagé dans un composé que la soude étendue n'avait pas encore décomposé en totalité, ni même très notablement, à 100°, en une heure ; nous disons dans les conditions où elle aurait détruit presque entièrement le même sel, si elle avait agi tout d'abord et la première. La chaux sodée agissant au rouge complète d'ailleurs aisément le déplacement de l'ammoniaque, après ces opérations.

Nous devons ajouter que, d'après M. Schlœsing, le phosphate ammoniaco-magnésien peut céder entièrement son ammoniaque sous l'influence des alcalis, lorsqu'on le redissout dans l'acide chlorhydrique et qu'on traite cette liqueur directement par les alcalis. Cette circonstance est liée, comme nous le montrerons, avec l'état initial du précipité, colloïdal ou cristallisé ; mais elle diminue évidemment la sécurité des dosages. En tout cas, elle n'infirme en rien les observations précédentes.

II. — Chlorhydrate d'ammoniaque.

L'action de la magnésie sur ce sel va préciser davantage les résultats. On a opéré à 110°, en présence de 1 litre d'eau et de 5 grammes de base fixe, avec l'appareil spécial sus-indiqué.

1. *Soude.*

On a employé $0^{gr},3747$ du sel ammoniac pur.

Après une demi-heure d'ébullition, on a obtenu :

26,15 centièmes d'azote ammoniacal.

La théorie indique 26,16.

L'action est donc complète avec notre appareil, dans ces conditions de temps et d'ébullition, qui sont les mêmes que pour la magnésie : remarque essentielle, puisqu'il s'agit d'expériences comparatives.

En opérant à froid, même après trois jours, on a obtenu seulement 25,0 d'azote; l'action n'étant pas tout à fait achevée.

2. *Chaux.*

$0^{gr},275$ de sel ammoniac, une demi-heure d'ébullition : on a obtenu 26,17 centièmes d'azote ammoniacal. L'action est totale.

Ce résultat est conforme aux faits connus.

A froid, en trois jours, on a obtenu 24,39 centièmes; l'action se poursuivait.

3. *Magnésie.*

	gr.				
(*a*)	0,3124	de sel ammoniac. 1 demi heure d'ébullition dans notre appareil...	22,85	1 heure,	23,17
(*b*)	0,3820	»	23,92	»	22,92
(*c*)	0,4007	»	24,30	»	»
(*d*)	0,2500	»	23,72	»	»
(*e*)	0,2199	»	22,28	»	»
(*f*)	0,2639	»	24,51	»	»

L'action demeurait donc incomplète, dans les mêmes conditions d'appareil, de temps et d'ébullition où le sel ammoniac aurait été entièrement dédoublé.

On la complétait d'ailleurs aisément, mais au bout d'un temps beaucoup plus long.

On a essayé de terminer plus vite le déplacement, en ajoutant dans chaque essai 100 centimètres cubes de soude étendue. Une nouvelle ébullition d'une demi-heure a dégagé :

(*a*) 0,43 centième; en tout			....	23,60
(*c*) 0,17	»	»	....	24,47
(*d*) 0,49	»	»	....	24,21
(*e*) 0,54	»	»	....	22,82

La magnésie et l'ammoniaque avaient donc contracté une combinaison particulière, sans doute sous forme de sel basique, que la soude décomposait bien plus difficilement.

Pour essayer de détruire ce sel, à la dernière liqueur on a ajouté de l'acide sulfurique jusqu'à redissolution totale; puis une nouvelle dose de soude étendue; ce qui a dégagé encore par l'ébullition : 0,45 ; en tout, 23,27 d'azote ammoniacal.

On voit qu'il manquait encore, dans ce dernier cas, 2 à 3 centièmes d'azote ammoniacal, retenu dans le précipité complexe, et que la soude n'a pas réussi à déplacer entièrement, du moins dans les conditions de ces expériences. Ce précipité avait été évidemment régénéré avec la même constitution que tout d'abord. Cependant, en prolongeant l'action de la soude, on parviendrait assurément à séparer toute l'ammoniaque, mais le ralentissement de l'action n'en est pas incontestable.

Pour plus de certitude, nous avons cru utile de vérifier que cet azote existait réellement dans le précipité complexe, si lentement attaquable par la soude; c'est-à-dire que le déficit ne résultait ni d'une erreur de dosage, ni de quelque transformation inaperçue. Pour s'en assurer, on a repris

la liqueur (*e*), qui avait subi les traitements successifs indiqués; on a dissous le précipité dans l'acide sulfurique en excès; on a évaporé à sec au bain-marie, puis chauffé le résidu au rouge avec de la chaux sodée, laquelle en a dégagé de l'ammoniaque en abondance.

On a même cru utile de procéder à un dosage avec la liqueur de l'analyse (*f*), laquelle avait déjà fourni 24,5 d'azote. Le produit, rendu acide, évaporé à sec au bain-marie, puis traité par la chaux sodée au rouge, a fourni encore : 2,2 d'azote ammoniacal; ce qui fait, en tout, 26,7. La théorie indique 26,2.

Il se forme donc, dans les conditions de nos essais, un oxyde, ou plutôt un composé basique de magnésie et d'ammoniaque, capable de résister partiellement à la soude étendue à 100° pendant une ébullition d'une heure; peut-être en raison de l'absence d'un contact suffisant entre la liqueur et le précipité complexe que la soude y détermine. En tout cas, ce composé complexe, plus stable qu'un sel ammoniacal ordinaire, finirait par se décomposer, si l'on prolongeait convenablement l'évaporation.

III. — Chlorure de magnésium et d'ammonium : $4AzH^4Cl, 5MgCl^2, 33H^2O$.

C'est un sel nouveau, bien cristallisé.

L'analyse a donné :

Az ammoniacal........................ 4,36.

Ce qui est conforme à la théorie. Le magnésium et le chlore ont été aussi dosés à part.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
Na^2O à froid (on opère sur $0^{gr},7022$ de sel)......	24^h	: 2,70
» »	48^h	: 3,87
» »	3^j	: 4,21
» »	7^j	: 4,50

Le placement total exigeait donc une semaine.

2. *Chaux.*

CaO à froid (on opère sur $0^{gr},4401$ de sel)......	2^j	: 2,27
» »	5^j	: 3,67
» »	8^j	: 4,05
» »	11^j	: 4,05

Le déplacement paraît presque arrêté. Il est plus lent qu'avec la soude.

CaO à l'ébullition, 3 essais ont fourni, après. 1^h : { 4,43 ; 4,53 ; 4,38 }

Ce qui répond à un déplacement total.

3. *Magnésie.*

MgO à l'ébullition (on opère sur $0^{gr},4776$)	$\frac{1}{2}^h$	: 3,09
» »	1^h	: 3,09
» »	$1^h\frac{1}{2}$	: 3,09
» (autre essai sur $0^{gr},4124$)......	$\frac{1}{2}^h$	: 2,76
» »	1^h	: 2,76
» »	$1^h\frac{1}{2}$	: 2,76

Ainsi il restait, après une demi-heure d'ébullition, un tiers de l'ammoniaque, non déplacée par la magnésie à 100°, dans les conditions de durée et de dispositif de ces expériences.

IV. — Chlorure de zinc et d'ammonium : $ZnCl^2, 6AzH^4Cl, \frac{2}{3}H^2O$.

L'analyse a donné : Az, 11,0. Le chlore et le zinc ont été dosés à part.

Ce sel est en gros cristaux.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
Na^2O à froid	2j	7,49
»	3j	9,05
»	7j	10,85

Le déplacement est alors total ou sensiblement.

Na^2O à 100°	$\frac{1}{2}$h	10,82

Le déplacement est total ou sensiblement.

2. *Chaux.*

CaO à froid	2j	8,19
»	5j	10,48
»	8j	10,76
»	11j	10,85

Le déplacement est total ou sensiblement.

CaO à 100°	$\frac{1}{2}$h	11,2.

Le déplacement est total.

3. *Magnésie.*

		Azote ammoniacal.
MgO à l'ébullition (on opère sur 0gr,3555 de sel)....	$\frac{1}{2}$h	9,39
» »	1h	9,39
» »	1h$\frac{1}{2}$	9,39

Il restait un sixième de l'ammoniaque, non déplacée par la magnésie, dans les conditions de durée et de dispositif de ces expériences.

V. — Autre chlorure de zinc et d'ammonium : $Zn\,Cl^2, 6Az\,H^4Cl, 2H^2O$.

L'analyse a donné Az : 13,35.

Le zinc et le chlore ont été dosés séparément.

Le sel est bien cristallisé.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
Na^2O à froid	....	1j : 8,37
»	....	2j : 9,59
»	....	3j : 11,06
»	....	7j : 12,84

L'action continuait.

2. *Chaux.*

CaO à froid	....	1j : 8,37
»	....	2j : 9,36
»	....	5j : 12,27
»	....	8j : 12,55
»	....	11j : 12,55

Le déplacement semblait presque arrêté. Il n'était pas encore total.

CaO à l'ébullition	....	$\frac{1}{2}$h : 13,47

Le déplacement est total

3. *Magnésie.*

MgO à l'ébullition	....	$\frac{1}{2}$h : 11,52
»	....	2h : 11,52
»	....	1h$\frac{1}{2}$: 11,52

Le déplacement est loin d'être complet. — Comme contre-épreuve, on a redissous le résidu dans l'acide sulfurique, évaporé à sec au bain-marie et traité au rouge par la chaux sodée, qui a mis en liberté de l'ammoniaque en abondance.

On voit que les sels doubles précités cèdent leur ammoniaque, en présence de la soude, bien plus lentement que les sels ammoniacaux simples, c'est-à-dire non associés avec le sel d'une autre base. On voit, en outre, que la magnésie est presque impuissante, dans les conditions de durée et de dispositif signalées ci-dessus, à déplacer en-

tièrement l'ammoniaque, surtout avec le phosphate ammoniaco-magnésien ; bien qu'à la longue, ou dans des conditions spéciales d'élimination, le déplacement puisse finir par s'accomplir.

Avec certains sels, tels que le phosphate ammoniaco-magnésien, le déplacement à froid peut même être très faible ou nul.

Ce sont là des circonstances dont il conviendra désormais de tenir compte dans l'analyse des terres et autres produits renfermant des matières organiques associées aux phosphates ou à la magnésie : l'analyse par simple réaction des alcalis à froid étant alors tout à fait insuffisante, et l'analyse par distillation à 100° plus longue et plus difficile, dans les conditions ordinaires, que lorsqu'il s'agit des sels ammoniacaux proprement dits.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens.

Pour mieux définir les déplacements réciproques entre l'ammoniaque, la magnésie, les oxydes et composés complexes résultant de l'association de ces deux bases, ainsi que les équilibres qui président à ces déplacements, il m'a paru utile de mesurer l'énergie mise en jeu, c'est-à-dire la chaleur dégagée dans certains cas caractéristiques. Ces mesures attestent, en conformité avec les faits connus et avec ceux que nous avons publiés, la formation avec la magnésie de composés spéciaux, analogues à ceux que l'ammoniaque contracte avec les autres sels et oxydes des

métaux de la série dite *magnésienne*, tels que le cuivre, le zinc et congénères. Je me suis limité aux réactions développées par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et par l'acide phosphorique : ce sont là des cas caractéristiques.

Soient d'abord le sulfate de magnésie et le chlorure de magnésium ; comparons les actions de la soude et de l'ammoniaque sur ces sels, en commençant par la soude.

En mélangeant les liqueurs suivantes :

$$SO^4Mg(1^{mol} = 4^{lit}) + Na^2O(1^{mol} = 4^{lit}), \text{ à } 11^o \text{ (2 essais)}.$$

Dans les premiers moments du mélange, il se dégage $+0^{Cal},18$.

Mais le dégagement de chaleur se poursuit, en se ralentissant de plus en plus.

Après dix minutes, on a trouvé $+1^{Cal},14$.

Ces dégagements successifs tiennent à deux causes : d'une part, le précipité formé n'est pas de la magnésie pure, mais il renferme quelque dose de sel basique, susceptible d'éprouver à la longue une décomposition plus complète. D'autre part, la cohésion du précipité, peut-être aussi son hydratation, se modifient peu à peu. Le thermomètre donne la résultante de ces changements progressifs.

Le nombre initial, $+0^{Cal},18$, ne s'écarte guère du chiffre obtenu par M. Thomsen dans la réaction de la potasse ($-0,18$, à 18°). Mais ce savant a regardé le précipité obtenu comme de la magnésie pure et arrivée à un état constant ; tandis que c'est en réalité un sel basique, à l'état de transformation lente.

Quoi qu'il en soit, les expériences faites par divers auteurs (Favre et Silbermann, Ditte, etc.), au moyen de l'hydrate de magnésie, montrent qu'il existe peu de différence entre la

chaleur de neutralisation réelle et le nombre obtenu par précipitation. Il est donc permis d'en conclure que la chaleur dégagée par l'union de l'acide sulfurique étendu et de l'hydrate de magnésie est fort voisine de la chaleur dégagée par les alcalis proprement dits, ainsi que Hess, Andrews et Graham l'avaient déjà constaté.

Le nombre $+31^{Cal},2$, ou le nombre $+30^{Cal},2$, peut être adopté ; selon que l'on s'en réfère à l'état initial ou consécutif du précipité.

Le chlorure de magnésium et la soude se comportent d'une manière analogue. C'est ce que montre l'expérience suivante :

$$MgCl^2(1^{mol}=4^{lit})+Na^2O(1^{mol}=4^{lit}),\ \text{à}\ 10^{\circ},4\ \text{(2 essais)}.$$

Dans les premiers moments : $-0^{Cal},32$.

Puis il se dégage de la chaleur, $+0^{Cal},32$.

Le résultat final, après quelques minutes, était nul.

D'où résulte la chaleur de neutralisation approximative.

$$MgO(\text{hydrate})+2HCl\ \text{étendu à}\ 10^{\circ},4 : +27^{Cal},0\ \text{ou}\ +27^{Cal},4,$$

suivant la phase du phénomène auquel on s'attache.

D'après ces données, l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de magnésie, si elle produisait l'échange pur et simple des bases, devrait donner lieu à une absorption de $-3^{Cal},0$ (en adoptant le premier des nombres ci-dessus).

Or, d'après l'expérience directe, j'ai trouvé (2 essais) :

$$SO^4Mg(1^{mol}=4^{lit})+2AzH^3(1^{éq}=2^{lit}),\ \text{à}\ 11^{\circ}\ldots.\quad -0^{Cal},24.$$

Observons, d'ailleurs, qu'il ne se produit pas ainsi de la magnésie pure ; mais il y a précipitation partielle, avec formation de sels basiques et d'oxydes doubles, les uns solubles, les autres insolubles.

Le nombre observé, comparé à l'évaluation précédente,

montre que la formation de ces sels et oxydes complexes dégage $+2^{Cal},8$: chiffre relativement considérable et qui rend compte du changement survenu dans la nature des phénomènes.

Le chlorure de magnésium a donné lieu à des observations analogues.

D'après deux essais :

$MgCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) + 2 AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°,4.... $-0^{Cal},48$

au lieu de — $3^{Cal},0$, valeur déduite de sa chaleur de neutralisation.

Il en résulte que la formation des sels doubles et oxydes complexes dégage dans ce cas : $+2^{Cal},2$ environ.

Il est facile de donner aux phénomènes plus de netteté, en ajoutant aux systèmes du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à permettre à la magnésie de se saturer en totalité, avec formation de sels doubles solubles, ainsi que le savent tous les analystes.

Voici les phénomènes thermiques correspondants ; il a été exécuté deux essais chaque fois.

Sulfate de magnésie :

SO^4Mg ($1^{mol} = 4^{lit}$) + 2(AzH^3HCl)($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°, dégage $+0^{Cal},32$ }
On ajoute alors : 2 AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$).................... $+0^{Cal},26$ } $+0^{Cal},52$

On voit ici que l'ammoniaque, au lieu de déplacer la magnésie, forme, au contraire, avec elle un oxyde complexe, qui s'associe aux acides mis en présence, avec un dégagement de chaleur supérieur de $+0^{Cal},58$ à la somme des chaleurs dégagées par ces mêmes acides, mis séparément en présence de ces deux bases.

De même avec le chlorure de magnésium (2 essais) :

$MgCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) + 2 AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°,4, absorbe $-0^{Cal},48$ } Somme
On ajoute : 2(AzH^3HCl) ($1^{éq} = 2^{lit}$) ce qui dégage $+0^{Cal},56$ } $+0^{Cal},08$

La liqueur devient parfaitement claire. L'oxyde complexe, ammoniaco-magnésien, s'associe cette fois à l'acide chlorhydrique, en dégageant sensiblement la même quantité de chaleur que la magnésie, unie à l'acide chlorhydrique.

Quant à l'action même du chlorhydrate d'ammoniaque sur le chlorure de magnésium, action que l'on pourrait être tenté d'invoquer, elle ne dégage qu'une quantité de chaleur négligeable, avec les sels dissous. En effet :

$2AzH^3HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + MgCl^2(1^{mol} = 4^{lit})$, à $10°,4$ (2 essais) $+0^{Cal},52$.

De même pour les sulfates (2 essais) :

$SO^4H^2 2AzH^3(1^{mol} = 4^{lit}) + SO^4Mg(1^{mol} = 4^{lit})$, à $10°,4$.. $+0^{Cal},00$.

On peut contrôler ces résultats par une autre voie, en faisant agir la soude et l'ammoniaque successivement sur le sulfate magnésien, ou sur le chlorure de magnésium, avec ou sans le concours du chlorhydrate d'ammoniaque.

Soit d'abord l'action successive de la soude et de l'ammoniaque (2 essais chaque fois).

$SO^4Mg(1^{mol} = 4^{lit}) + Na^2O(1^{mol} = 4^{lit})$, à $11°$, après 10^{min}. $+1^{Cal},14$ }
On ajoute : $2AzH^3(1^{éq} = 2^{lit})$........................ $+0^{Cal},00$ } $+1^{Cal},14$

Cependant il y a action lorsqu'on ajoute l'ammoniaque ; car le précipité se redissout en grande partie. Mais le fait que cette redissolution ne donne pas lieu à une absorption de chaleur indique la compensation de deux effets, attribuables, l'un à la liquéfaction du solide, l'autre à sa combinaison avec le liquide qui le renfermait.

De même l'ammoniaque, ajoutée après la réaction de la soude sur le chlorure de magnésium, chaque corps étant dissous dans 2 litres par équivalent, n'a donné lieu qu'à un effet thermique insignifiant.

Si l'on opère en ordre inverse, c'est-à-dire en faisant agir d'abord l'ammoniaque, puis la soude, on obtient (2 essais) :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4Mg(1^{mol} = 4^{lit}) + 2\,AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^{o} & -0^{Cal},24 \\ + Na^2O(1^{mol} = 4^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +2^{Cal},14 \end{array}\right\} + 1^{Cal},90$$

Le dégagement de chaleur est plus considérable cette fois; sans doute, parce que l'état final du précipité n'est pas le même, à cause de l'ordre suivi dans le mélange : il n'atteindrait cette identité qu'après un temps bien plus long.

En tout cas, la différence entre le nombre observé ici et celui qui résulte de l'action simple de la soude sur le sulfate de magnésie atteste une fois de plus l'existence des composés complexes, résultant de la réaction de l'ammoniaque surajoutée sur la magnésie déjà précipitée par la soude de son sulfate.

Faisons maintenant intervenir le chlorhydrate d'ammoniaque.

Employons seulement 1 équivalent de ce sel (2 essais) :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4Mg(1^{mol} = 4^{lit}) + 2\,AzH^3HCl(1^{éq} = 2^{lit}) & +0^{Cal},24 \\ \text{On ajoute } Na^2O(1^{mol} = 4^{lit}), \text{ à } 11^{o} \ldots\ldots & +3^{Cal},40 \end{array}\right\} + 3^{Cal},64$$

Il subsiste un précipité, peu abondant d'ailleurs.

Le chiffre observé surpasse de $+1^{Cal},0$ celui qui répondrait au déplacement simple de l'ammoniaque dans 2 molécules de chlorhydrate par la soude ($+2^{Cal},6$).

Observons que ce dernier déplacement théorique serait le même, en principe, que ce déplacement eût lieu directement, ou bien en deux phases : c'est-à-dire la magnésie étant déplacée d'abord par la soude, en formant simplement du chlorure de sodium, et puis la magnésie agissant sur le sel ammoniac, en formant simplement du chlorure de magnésium et de l'ammoniaque, supposés indépendants l'un de l'autre. Il ne s'agit donc pas d'un déplacement aussi simple dans la réac-

tion réelle, c'est-à-dire effectuée dans l'intérieur du calorimètre, et les chiffres observés fournissent une nouvelle preuve de l'énergie spéciale, mise en jeu par la combinaison de l'ammoniaque avec la magnésie, sous forme de composés complexes.

Le résultat est plus net encore en doublant la dose du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à rendre possible la formation du chlorure double de magnésium et d'ammonium et, par suite, à empêcher toute formation de précipité.

Sulfate de magnésie (2 essais).

SO^4Mg ($1^{mol} = 4^{lit}$) + 4 [AzH^3HCl] ($1^{éq} = 1^{lit}$), à 12°...	$+0^{Cal},24$	$+3^{Cal},90$
On ajoute Na^2O ($1^{mol} = 4^{lit}$)........................	$+3^{Cal},66$	

La liqueur demeure parfaitement claire.

Ici encore, l'observation donne un excès de $+1^{Cal},2$ sur la chaleur répondant à la simple décomposition du sel ammoniac pur par la soude. Cet excès représente la chaleur de formation du sulfate de la base complexe, ammoniaco-magnésienne; car les solutions aqueuses des divers sulfates ou chlorures neutres des bases simples employées ici ne donnent lieu, par leur mélange, qu'à des phénomènes thermiques presque insignifiants, ainsi que je l'ai établi plus haut (p. 256).

Chlorure de magnésium (2 essais).

De même, avec le chlorure de magnésium :

$MgCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) + 2 (AzH^3HCl) ($1^{éq} = 1^{lit}$), à 10°...	$+0^{Cal},12$	$+3^{Cal},74$
On ajoute Na^2O ($1^{mol} = 4^{lit}$)........................	$+3^{Cal},62$	

au lieu de $+2^{Cal},6$. L'excès est de $+1^{Cal},14$. Il répond pareillement au chlorure de la base complexe.

L'ensemble de ces observations concourt à définir l'action

de l'ammoniaque sur les sels magnésiens ; il précise les conditions analytiques qui permettent la séparation de la magnésie avec les autres sels alcalino-terreux.

Il montre surtout que la base complexe ammoniaco-magnésienne dégage, en s'unissant soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide chlorhydrique, une quantité de chaleur supérieure de $+3^{Cal},6$ environ à l'ammoniaque pure, de $+1$ calorie à peu près à la magnésie pure, fort voisine enfin de la chaleur dégagée par la potasse et par la soude.

Ainsi l'association d'un oxyde métallique, tel que la magnésie, avec l'ammoniaque donne lieu à la formation d'un alcali complexe, analogue aux oxydes de tétraméthylammonium, doué d'une énergie supérieure à celle de l'oxyde métallique générateur et comparable à celle des alcalis les plus puissants.

CHAPITRE XVI

CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA DÉCOMPOSITION DES AMIDES PAR L'EAU, LES ALCALIS ET LES ACIDES ÉTENDUS (1887)

Les principes azotés contenus dans les êtres vivants et dans les terres végétales sont, pour la plupart, de la catégorie des amides; c'est-à-dire qu'ils résultent de l'union de l'ammoniaque avec certains corps oxygénés, union accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau régénère l'ammoniaque, avec une facilité très inégale d'ailleurs.

Cette régénération est surtout facile en présence des bases, lorsque le corps oxygéné est un acide ; auquel cas les bases minérales puissantes l'accélèrent, en vertu de l'énergie complémentaire représentée par la chaleur mise en jeu dans l'union de ces bases avec l'acide correspondant. C'est ce que l'on appelait autrefois *affinité prédisposante* : j'en ai donné l'interprétation thermochimique en 1865.

La reproduction de l'ammoniaque des amides n'est pas moins facilitée, dans la plupart des cas, par la présence des acides énergiques et par l'énergie mise en jeu lors de leur combinaison avec l'ammoniaque. Ainsi le cyanate de potasse, composé assez stable en présence des alcalis étendus, se détruit presque immédiatement, même à froid, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, avec production de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide carbonique : réaction

accompagnée par un dégagement de $+28^{Cal},8$, d'après mes expériences. L'acide chlorhydrique, concentré à la vérité, détruit également à froid l'acide cyanhydrique, en produisant du sel ammoniac, et en dégageant $+11^{Cal},15$.

On voit, par ces faits, combien il serait périlleux de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, même étendu, pour doser exactement l'ammoniaque préexistante, dans les matières renfermant de tels composés amidés.

Nous avons cru utile d'entreprendre des expériences spéciales pour mieux définir, à cet égard, le degré de stabilité en présence des acides de quelques amides typiques, qui jouent un rôle essentiel dans les tissus des êtres organisés, tels que l'urée, l'asparagine, l'oxamide, l'acide aspartique, l'acide urique, etc., composés de l'ordre de ceux sur lesquels Boussingault avait déjà étudié autrefois l'action des alcalis.

URÉE.

Nous avons examiné d'abord l'action de l'acide chlorhydrique, puis celle des alcalis, tels que la soude, alcali puissant; la magnésie, alcali faible; enfin l'eau pure : ce qui achève de définir les phénomènes.

Acide chlorhydrique et urée.

1. 100 centimètres cubes d'une solution d'urée (renfermant $1^{gr},0293$) ont été mêlés avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (renfermant $3^{gr},78$ HCl réel). Après vingt-quatre heures de contact à froid, on a complété 1 litre avec de l'eau, on a neutralisé avec un petit excès de magnésie et l'on a dosé l'ammoniaque, avec les précautions convenables.

On a obtenu, en une heure et demie d'ébullition :

Az ammoniacal.................. 0gr,0523,

c'est-à-dire un neuvième de l'azote total de l'urée. Les conditions de ce dosage sont complexes, parce que l'action propre de la magnésie pendant la distillation s'ajoute à l'action initiale de l'acide. Mais on montrera tout à l'heure qu'un tiers au moins de la réaction est attribuable à l'action propre de l'acide.

2. L'action de l'acide chlorhydrique varie avec son degré de dilution. Pour le vérifier, 100 centimètres cubes de la même solution d'urée ont été mêlés avec 1 centimètre cube d'une liqueur contenant 0gr,0182 d'acide réel. La liqueur résultante (acide étendu de plus de 500 parties d'eau) était vingt fois aussi diluée que la précédente.

Après vingt-quatre heures à froid, on a déterminé la perte du titre acide, sans distillation, ni magnésie.

D'où résulte :

Az ammoniacal.................. 0gr,00032.

Cette action décomposante de l'acide est d'autant plus prononcée d'ailleurs, que la température est plus élevée.

Eau pure.

1. La réaction exercée à froid est due à l'acide, et non à l'eau. En effet, celle-ci ne décompose pas sensiblement l'urée à froid, dans l'espace de cinq jours, d'après nos essais.

2. A 100°, au contraire, l'eau seule agit déjà.

100 centimètres cubes de la solution d'urée (1gr,0293) ont fourni, par simple distillation, en une heure et demie :

Azote ammoniacal................ 0gr,0264,

soit 5,6 centièmes de l'azote total, chiffre inférieur d'un tiers à la décomposition analogue produite par la magnésie (1).

La décomposition de l'urée par l'eau, à une haute température, est bien connue des chimistes: M. Bunsen en a même fait la base d'un procédé de dosage. Mais nous ne croyons pas que l'on ait publié jusqu'ici d'expériences relatives à la décomposition de l'urée provoquée à froid par les acides étendus.

Magnésie.

Comme terme de comparaison, on a opéré avec une solution aqueuse d'urée, de même titre, et 2 grammes de magnésie, dans les mêmes conditions qu'avec l'acide chlorhydrique; ce qui a fourni :

Az ammoniacal.................. 0gr,0353,

le dégagement étant à peu près proportionnel au temps. En effet, on a obtenu :

	gr.
Première demi-heure................	0,0112
Deuxième demi-heure............ ...	0,0125
Troisième demi-heure...........	0,0116

On voit que la magnésie seule décompose déjà l'urée : Boussingault, d'ailleurs, l'avait déjà reconnu (*Agronomie*, etc., t. III, p. 236). Mais le traitement préalable par l'acide chlorhydrique étendu donne un excès de 0,0523 — 0,0353 = 0gr,017 ; excès attribuable à l'action propre que cet acide exerce à froid. On obtiendrait ainsi, en vingt-quatre heures, près de 4 centièmes de l'azote total de l'urée,

(1) Les alcalis résultant de l'attaque du verre peuvent d'ailleurs intervenir pour une faible dose dans ce chiffre.



décomposable sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu avec 30 fois son poids d'eau.

Soude.

Enfin, pour compléter notre étude, nous avons cru utile de comparer l'action décomposante des acides avec celle des alcalis étendus sur l'urée.

$0^{gr},5146$ d'urée, dissous dans 50 centimètres cubes d'eau avec 6 grammes de soude (NaO) et placés dans un appareil clos, au voisinage d'une dose connue d'acide sulfurique titré, ont fourni, après deux jours, à froid :

	gr.
Az ammoniacal....................	0,00023
Après 4 jours........................	0,00043
Après 7 jours...................... ..	0,00093

Ces nombres sont à peu près proportionnels au temps. Ils sont notablement plus faibles que le chiffre obtenu avec l'acide chlorhydrique à 3 centièmes, à froid et en vingt-quatre heures. En effet, ledit acide a formé, par son action propre, $0^{gr},017$ d'azote ammoniacal pour $1^{gr},0293$ d'urée: soit $0^{gr},009$ en vingt-quatre heures pour le poids d'urée qui a été mis en présence de la soude. Or, avec la soude on avait obtenu, pour ce même poids: $0^{gr},00011$ seulement d'azote ammoniacal; c'est-à-dire que cet acide chlorhydrique étendu a décomposé 8 fois autant d'urée que la soude, dans le même temps. Cependant, la dose équivalente de soude mise en présence de l'urée était triple de celle de l'acide chlorhydrique.

On voit par là que la soude étendue n'agit que très lentement à froid sur l'urée; tandis que l'action de l'acide chlorhydrique étendu, de titre équivalent, est bien plus marquée.

ASPARAGINE : $C^4H^8Az^2O^3, H^2O$.

Nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique, de la soude, de la magnésie et de l'eau pure sur l'asparagine.

Acide chlorhydrique.

$0^{gr},5259$ d'asparagine ont été dissous à froid dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (renfermant 5 grammes de HCl réel).

Au bout de vingt-quatre heures de contact, on a porté la liqueur à 1 litre, neutralisé par la magnésie, ajouté un excès de cette base et distillé dans l'appareil Schlœsing.

Après la première demi-heure d'ébullition, on a obtenu :

Azote ammoniacal................. $0^{gr},0047$;

après la seconde demi-heure :

Azote ammoniacal................. $0^{gr},0010$.

Si l'on admet le second chiffre comme représentant l'action propre de la magnésie sur l'asparagine, on voit que l'acide chlorhydrique avait produit à froid, aux dépens de ce même principe :

$0^{gr},0037$ d'azote ammoniacal;

soit 4 p. 100 de l'azote total de la matière ;

Ou mieux : 8 p. 100 de l'azote répondant au dédoublement normal de l'asparagine en acide aspartique et ammoniaque.

Cinq heures de contact à froid de la même solution d'asparagine, avec le même acide, ont suffi pour produire

$0^{gr},0007$ d'azote ammoniacal.

En outre, on a constaté que l'action était sensiblement proportionnelle au temps.

Avec un acide dix fois aussi étendu, en vingt-quatre heures, à froid, un centième du dédoublement normal était déjà produit.

Pour définir complètement ces dosages, il est nécessaire d'examiner l'influence de la magnésie.

Magnésie.

L'action propre de la magnésie sur l'asparagine à l'ébullition a été déjà observée par Boussingault : nous avons fait une expérience comparative pour la préciser. Dans les conditions de nos essais, $0^{gr},5179$ d'asparagine et 2 grammes de magnésie, en présence d'un litre d'eau, etc., ont donné par demi-heure d'ébullition

$0^{gr},001\frac{1}{4}$ d'azote ammoniacal;

soit $\frac{1}{4}$ p. 100 du dédoublement normal.

Eau pure.

L'eau seule agit à 100°, mais plus faiblement. On a obtenu, avec $0^{gr},5179$ d'asparagine dissoute dans un litre d'eau, en distillant, par demi-heure :

Azote ammoniacal................ .. $0^{gr},00023$,

soit 3 millièmes de la réaction normale.

En outre, l'action a été trouvée proportionnelle au temps.

Soude.

Comparons encore l'action de la soude à froid sur l'asparagine, avec celle de l'acide chlorhydrique.

$0^{gr},500$ d'asparagine, 500 centimètres cubes d'eau et 6 grammes de soude (Na^2O) mis en contact pendant vingt-quatre heures, à froid, ont dégagé

$0^{gr},0257$ d'azote ammoniacal,

soit près du tiers de l'azote total ;

$0^{gr},5175$ d'asparagine ont fourni de même

Après 5 jours, à froid.............. $0^{gr},0482$;

soit la moitié de l'azote. C'est à peu près tout l'azote éliminable sous forme d'ammoniaque dans la réaction normale.

$$C^4H^8Az^2O^3, H^2O + NaHO = C^4H^6NaAzO^4 + AzH^3 + H^2O.$$

Ces nombres montrent que l'asparagine perd à froid, plus aisément que l'urée, sous l'influence des alcalis, cette portion spéciale de l'azote qu'elle renferme.

La magnésie agit bien plus faiblement que la soude.

Enfin, on remarquera que l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur l'asparagine, à froid, est bien moins prononcée ($0^{gr},0037$ en vingt-quatre heures, au lieu de $0^{gr},0257$) que celle de la soude étendue ; tandis que l'urée a donné lieu à une observation opposée.

Oxamide : $C^2H^4Az^2O^2$.

La presque insolubilité de ce composé modifie profondément les conditions du contact : de là l'intérêt des expériences dont il va être l'objet.

Acide chlorhydrique.

Avec l'acide chlorhydrique au dixième, on a broyé l'oxamide à froid, dans un mortier, pendant deux heures ; puis

on a filtré et l'on a dosé l'ammoniaque dans la liqueur, par la magnésie ; ce qui a fourni :

7 millièmes de l'azote total.

La décomposition sera jugée très sensible, si l'on remarque la courte durée et l'imperfection du contact de l'acide.

Magnésie.

L'oxamide est décomposé assez vite par cet alcali.

Une demi-heure d'ébullition a fourni, sous forme d'ammoniaque.........	6,3 centièmes de l'azote total;
La seconde demi-heure, une nouvelle dose de..........................	3,4 » »

Il y a donc eu ralentissement dans la réaction. Ce ralentissement est attribuable aux deux phases connues de la transformation : l'oxamide donnant d'abord de l'ammoniaque et de l'oxamate de magnésie, décomposable à son tour par l'alcali fixe, mais plus lentement. L'existence réelle de cette étape a été mise très nettement en évidence dans mes expériences thermiques sur l'éther oxalique et l'ammoniaque (*Annales de Chimie*, 5e série, IX, p. 348).

Sels ammoniacaux.

C'est ici le lieu d'observer que les sels ammoniacaux eux-mêmes sont décomposés ou dissociés en présence de l'eau, avec mise en liberté d'ammoniaque. Nous exposerons plus loin des expériences détaillées à cet égard, lesquelles établissent combien la décomposition, même à froid, de certains sels formés par les acides faibles, tels que le bicarbonate d'ammoniaque, est facile et considérable.

Mais cette décomposition a lieu, même pour les sels des acides forts. Nous rappellerons, en effet, la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque et celle du sulfate d'ammoniaque par l'eau, décompositions qui ont fait l'objet de l'étude antérieure de plusieurs expérimentateurs.

Voici un chiffre nouveau, observé dans les conditions de nos études :

$1^{gr},032$ de sel ammoniac a été dissous dans 1 litre d'eau et la liqueur portée à l'ébullition, pendant une heure et demie, dans l'appareil Schlœsing. On a dosé l'acide chlorhydrique libre demeuré dans le ballon.

On a trouvé pour le poids de cet acide : $0^{gr},0016$.

Ce chiffre est évidemment trop faible, une partie de l'acide ayant été distillée en même temps que l'ammoniaque, et une autre partie ayant été saturée par les alcalis du verre : on n'a donc constaté qu'un effet inférieur à la réalité.

En tout cas, la décomposition des sels ammoniacaux par l'eau doit entrer en compte dans les études analytiques des matières organiques complexes, contenant à la fois des sels ammoniacaux et des amides, et susceptibles de fournir de petites quantités d'ammoniaque lorsqu'on les distille avec l'eau.

CONCLUSIONS RELATIVES AUX AMIDES SIMPLES.

Les expériences précédentes ont été exécutées avec des amides simples, susceptibles de régénérer un acide et de l'ammoniaque, tant par l'action de l'eau pure que par celle des acides, ou des alcalis minéraux étendus.

L'action d'un même acide, en particulier, varie d'intensité selon la nature de l'amide. Elle est presque instan-

tanée entre l'acide chlorhydrique et le cyanate de potasse; plus lente, mais très marquée, avec l'urée; notable encore avec l'asparagine et l'oxamide.

Elle a été trouvée proportionnelle au temps.

Cette proportionnalité s'applique, bien entendu, aux petites variations; c'est-à-dire qu'elle représente l'équation différentielle de la vitesse du phénomène, conformément à la théorie que j'ai exposée en 1862, théorie devenue aujourd'hui classique.

L'action croît rapidement avec la température.

Elle croît aussi avec la concentration : non pas tant en raison de la variation de l'énergie chimique (1) de la réaction qui préside au phénomène, qu'en raison de la multiplication, dans un temps donné, du nombre des contacts entre la molécule de l'amide et celle de l'acide, contacts renouvelés sans cesse par suite des mouvements intestins du liquide.

L'action décomposante que l'acide chlorhydrique étendu exerce ainsi à froid sur les amides est comparable à celle que les alcalis puissants exercent de leur côté ; mais elle n'est pas semblable. En effet, si cet acide dédouble certains amides, tels que l'acide cyanique et même l'urée, bien plus rapidement que ne le fait la potasse ou la soude, à dose équivalente, et dans les mêmes conditions de température et de concentration ;

Au contraire, d'autres amides, tels que l'asparagine, sont dédoublés plus aisément par la soude que par l'acide chlorhydrique. Cette inégalité tient probablement à des conditions thermochimiques.

(1) On parle seulement ici des acides dilués à un degré tel que la formation de leurs hydrates soit complète; sinon il faudrait tenir compte de l'excès d'énergie répondant à ce second phénomène.

AMINES ET ALCALAMIDES.

Si l'on opérait, non plus avec les *amides dérivés directement des sels ammoniacaux*, mais avec les *amines* dérivées des alcools, des aldéhydes ou des acides-alcools ; ou bien encore avec les *amides complexes* ou *alcalamides*, dérivés des amines précédentes, les résultats seraient d'une autre nature. En effet, les amines régénèrent l'ammoniaque bien plus difficilement que les amides. Quant au dédoublement des amides complexes, il régénère tout d'abord des amines peu ou point volatiles, que la distillation avec la magnésie ne permet pas de doser.

Les acides, d'ailleurs, tels que l'acide chlorhydrique, tendent spécialement à régénérer les alcalis azotés de leurs dérivés, en raison de leur fonction alcaline, c'est-à-dire en vertu de l'excès d'énergie (dégagement de chaleur) mis en jeu dans la formation des chlorhydrates ; tandis que les bases minérales tendent à mettre en jeu l'excès d'énergie dû à la fonction acide des générateurs et à la formation des composés salins.

Dans le cas de corps à fonctions multiples, tels que les amides, dérivés des amines acides de l'ordre de la glycollamine et des leucines ; dans ce cas, dis-je, les acides minéraux, aussi bien que les alcalis minéraux, tendent à régénérer le même corps, à la fois azoté et oxygéné, la glycollamine par exemple, parce que les acides et les alcalis sont également susceptibles de s'y combiner, chacun de leur côté. Cette action n'est pas la même dans les deux cas, parce que la formation du composé acide ne dégage pas la même quantité de chaleur que la formation du composé alcalin. Enfin, nous devons ajouter que l'action de l'acide ou

de l'alcali, pour former une combinaison directe avec le principe azoté, s'exerce tout d'abord, indépendamment de l'action propre et plus profonde de l'acide (ou de l'alcali) minéral, pour reproduire l'ammoniaque aux dépens de ce même principe azoté.

On voit comment la théorie explique la nature variable des énergies mises en jeu dans toutes ces réactions.

Donnons quelques faits à l'appui.

Acide aspartique. — $C^8H^7AzO^8$.

Citons d'abord comme exemple l'acide aspartique, qui est un acide-alcali, c'est-à-dire à la fois un acide et une malamine, dérivée de la fonction alcoolique de l'acide malique. Il se comporte tout autrement que l'asparagine, son amide normal. Il résiste bien davantage, tant aux acides qu'aux alcalis, ainsi que la théorie le faisait prévoir.

Avant de procéder aux expériences et pour éviter tout doute relatif à la présence d'un peu d'asparagine, on a dissous l'acide aspartique dans la soude étendue ; on a porté à l'ébullition pendant quelque temps, puis on a rendu la liqueur acide par l'acide chlorhydrique et laissé refroidir : le degré de concentration de la liqueur était tel que la majeure partie de l'acide aspartique a cristallisé pendant le refroidissement. On l'a lavé avec un peu d'eau froide et fait recristalliser. C'est avec un tel acide qu'ont été faites les expériences suivantes.

1. *Eau.*

L'acide aspartique, bouilli avec l'eau pendant une heure, n'a pas fourni d'ammoniaque.

2. *Magnésie.*

Avec la magnésie, on n'a pas obtenu davantage d'ammoniaque, après une heure d'ébullition.

3. *Acide chlorhydrique.*

1° Poids de l'acide aspartique : 0gr,4465. On l'a mis en contact avec 50 grammes d'acide chlorhydrique au dixième. On a laissé pendant quarante-huit heures en contact à froid ; puis on a complété 1 litre et l'on a dosé par ébullition avec la magnésie. On a obtenu :

Az ammoniacal = 0gr,00022;

soit 0,049 Az p. 100 ; au lieu de 10,5 centièmes contenus dans l'acide aspartique. La décomposition n'avait donc pas atteint un demi-millième de l'acide aspartique.

2° p = 0gr,5318. On a mis ce poids d'acide aspartique en contact avec 50 grammes d'acide chlorhydrique au centième. Après quarante-huit heures de contact, on complète 1 litre et l'on dose à l'ébullition par la magnésie. On obtient

Az ammoniacal = 0gr,00016;

soit 0,030 Az p. 100. La réaction était plus faible encore que la précédente.

4. *Soude.*

On a opéré chaque fois avec 6 grammes environ de Na^2O, toujours à froid.

L'ammoniaque était condensée dans de l'acide sulfurique titré, placé à côté, suivant le procédé connu.

p = 0gr,4997.



Après quarante-huit heures de contact, on obtient :

$$Az = 0^{gr},00083\,;$$

soit 0,16 Az p. 100.

$$p = 0^{gr},5238.$$

Après cinq jours de contact, on obtient :

$$Az = 0^{gr},00136\,;$$

soit 0,25 Az p. 100.

$$p = 0^{gr},5450.$$

Après huit jours de contact, on obtient :

$$Az = 0^{gr},00153\,;$$

soit 0,28 Az p. 100.

L'action de la soude est un peu plus sensible que celle de l'acide chlorhydrique ; mais elle est restée, même après huit jours de contact à froid, excessivement faible.

La stabilité relative de l'acide aspartique est ainsi établie.

Acide urique.

Cet acide n'est pas non plus un simple amide ammoniacal. En fait, il n'a pas fourni d'ammoniaque par ébullition avec la *magnésie* pendant une heure.

Au contraire, l'acide urique ayant été broyé pendant deux heures à froid avec l'*acide chlorhydrique au dixième*, la liqueur filtrée, puis distillée avec de l'eau et de la magnésie en excès, a donné un peu d'ammoniaque, répondant à 1 centième de l'azote total.

Amides mixtes.

Les résultats sont plus compliqués avec les amides mixtes, dérivés à la fois de l'ammoniaque et des amides alcooliques.

Nous en avons présenté un exemple avec l'asparagine, dérivé ammoniacal de la malamine, exemple très net, parce que nous avons étudié comparativement la malamine elle-même, c'est-à-dire l'acide aspartique. On pourrait en fournir bien d'autres, surtout avec l'albumine et les principes congénères, principes scindables par hydratation sous l'influence des acides aussi bien que des alcalis, en ammoniaque et amines diverses, leucines et leucéines, d'après les travaux de Schützenberger.

Nous avons fait sur ces principes divers essais analogues ; mais leur complexité est trop grande pour qu'il soit opportun d'en donner le détail, la théorie de ces décompositions nous paraissant suffisamment établie par les expériences que nous venons d'exposer. Rappelons seulement que nous avons signalé plus haut certains faits qui manifestent une constitution analogue à celle des albuminoïdes et une altérabilité du même ordre, par les acides comme par les alcalis, dans les principes azotés constitutifs de la terre végétale.

CHAPITRE XVII

RECHERCHES SUR LA TENSION DU BICARBONATE D'AMMONIAQUE SEC

1. La tension de l'ammoniaque dans l'air, le sol, les eaux naturelles, et ses échanges entre ces divers milieux, doivent-ils être assimilés à la tension de cet alcali libre, dissous dans l'eau pure, et à sa diffusion entre une atmosphère inerte et des solutions purement aqueuses ? C'est là un problème fort important, à la solution duquel nous nous sommes proposé d'apporter quelques documents nouveaux. Le problème est complexe : en effet, l'ammoniaque n'existe qu'en quantités presque infinitésimales dans ces milieux et elle s'y trouve partout en présence d'autres composés, auxquels elle est susceptible de se combiner pour former des combinaisons diversement stables, sels ammoniacaux et amides, plus ou moins faciles à dédoubler par l'eau et par les alcalis, tant libres que carbonatés. Parmi ces composés qui s'unissent à l'ammoniaque, le plus universellement répandu est l'acide carbonique, partout présent dans l'eau, dans le sol et dans l'air, et présent en doses incomparablement supérieures à celles de l'ammoniaque. Dans la nature, l'ammoniaque doit donc tendre à être saturée par l'acide carbonique et à former du bicarbonate : autant du moins que le permettent les lois de la dissociation et de la décomposition de ce dernier sel, en présence soit d'une atmosphère gazeuse presque illimitée, soit d'une masse de vapeur d'eau ou d'eau liquide très considé-

rable. C'est à ces lois de dissociation et de décomposition que la diffusion de l'ammoniaque ainsi que ses échanges, sont subordonnés.

Nous allons exposer les expériences que nous avons faites pour tâcher de les définir : tant avec le sel sec qu'avec le sel dissous.

2. L'union de l'acide carbonique et de l'ammoniaque donne lieu à des composés ou à des équilibres fort différents, suivant qu'elle a lieu entre les deux gaz secs, ou bien en présence de l'eau.

3. Les deux gaz secs s'unissent en un composé solide : le carbonate d'ammoniaque anhydre, $CO^2 AzH^3$, formé dans les rapports de 2 volumes de gaz ammoniac pour 1 volume de gaz carbonique. Le même composé prend naissance, soit en présence d'un excès d'acide carbonique, soit en présence d'un excès d'ammoniaque : le fait est connu. Nous l'avons vérifié de nouveau ; mais nous n'y insisterons pas, cette réaction ne pouvant guère avoir lieu dans la nature, où l'eau se trouve généralement présente.

4. En présence de l'eau et d'un excès d'acide carbonique, le seul composé cristallisé qui prenne naissance à froid est le bicarbonate d'ammoniaque

$$(CO^2, AzH^3, H^2O),$$

formé d'acide, d'alcali et d'eau ; composé relativement assez stable et comparable aux bicarbonates alcalins, ainsi qu'il résulte des expériences thermiques que j'ai publiées (1).

Nous joindrons à ces expériences les mesures suivantes, qui tendent à montrer que la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau ne croît que très lentement avec la

(1) En 1873. Voir *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 229 à 246, et spécialement p. 232.



proportion du dissolvant, et qu'elle augmente dans une faible mesure avec la durée de la dissolution.

En présence de 25 litres d'eau, 1 équivalent (79 grammes) de bicarbonate d'ammoniaque cristallisé se dissout à 15°, en absorbant

$$CO^2, AzH^3, H^2O + \text{Eau } 25^{\text{lit}} : -6^{\text{Cal}},85.$$

Au lieu de $-6^{\text{Cal}},2$ absorbées en présence de 6 à 8 litres, d'après mes anciennes mesures.

En opérant la même dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu (HCl = 22 litres), afin d'éviter toute décomposition préalable par l'eau, l'absorption de chaleur a été trouvée :

$$CO^2, AzH^3, H^2O \text{ crist.} + HCl\,(1^{\text{éq}} = 22^{\text{lit}}) : -3^{\text{Cal}},86.$$

D'où l'on conclut que le déplacement de l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique, répondant à l'état initial de la dissolution, dégage :

$$CO^2, AzH^3, H^2O \text{ dissous} + HCl \text{ étendu} : +2^{\text{Cal}},99.$$

Soit pour

$$CO^2 \text{ dissous} + AzH^3 \text{ dissoute} : +9^{\text{Cal}},5.$$

Notre ancienne détermination, exécutée par l'action directe de l'acide sur la base, en présence d'une moindre quantité d'eau, avait donné : $+9^{\text{Cal}},7$.

Le nombre semble un peu plus fort pour une liqueur moins diluée ; mais l'écart ne sort pas des limites d'erreur, à cause de la grande dilution.

La solution du bicarbonate pur dans l'eau faite ci-dessus (79 grammes = 25 litres) a été enfermée dans un flacon complètement clos et rempli, de façon à éviter la perte de l'acide carbonique par diffusion. Vingt-quatre heures après, l'on a

mesuré la chaleur dégagée par l'acide chlorhydrique étendu ; on a obtenu :

$$CO^2, AzH^3, H^2O\ (25^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 2^{lit}) : +3^{Cal},42.$$

Ce chiffre est plus grand que le nombre trouvé immédiatement de

$$+0^{Cal},43,$$

écart qui surpasse un peu les erreurs d'expérience et qui paraît indiquer une décomposition progressive du sel pour l'influence de l'eau qui le tient en dissolution. La décomposition est faible d'ailleurs, car elle répondrait seulement à la mise en liberté du vingt-cinquième de l'ammoniaque qui était demeurée combinée dans les premiers moments de la dissolution.

5. Rappelons maintenant que les expériences développées (*loco citato*) ont mis en évidence l'influence de l'eau sur les équilibres entre l'acide carbonique et l'ammoniaque dissoute et la distinction essentielle qui existe entre la tension de dissociation proprement dite des composés cristallisés et la séparation des acides et des bases opérée par l'eau dans les mêmes sels dissous : distinction que nos expériences actuelles vont appuyer sur de nouvelles preuves.

6. Soit d'abord le bicarbonate d'ammoniaque cristallisé. Nous avons opéré sur un échantillon aussi pur que nous ayons pu nous le procurer ; il est surtout essentiel de le bien débarrasser de l'eau mère au sein de laquelle il a cristallisé ; la moindre trace d'eau excédente exerçant une grande influence, comme il va être dit. La pureté du corps a été vérifiée par l'analyse, et l'échantillon a été conservé avec soin à l'abri de l'humidité atmosphérique. Mais on ne peut recourir à aucun procédé spécial pour l'amener à l'état de siccité absolue, attendu que les corps capables d'absorber la vapeur d'eau agissent aussi sur le gaz carbonique et sur le gaz ammoniac.



Pour mesurer la tension de dissociation du bicarbonate d'ammoniaque, deux procédés ont été mis en œuvre par nous, savoir : l'introduction des cristaux dans le vide barométrique et l'action d'un poids connu de cristaux, sur un courant absolument sec de divers gaz, tels que l'air, l'acide carbonique, l'ammoniaque.

7. Pour opérer dans le vide barométrique, il est indispen sable de dessécher soigneusement le tube, la cuve, le mercure ; la moindre trace d'humidité altérant complètement les résultats. Le sel doit être aussi employé en très petits cristaux bien définis, afin d'éviter l'eau interposée.

Ces conditions étant rigoureusement observées, on opère par la méthode comparative des deux baromètres juxtaposés : l'un vide, l'autre contenant des cristaux, et on prolonge l'observation pendant plusieurs jours. En opérant ainsi, nous n'avons pas pu observer une tension de dissociation sensible, nous voulons dire atteignant 1 millimètre; les conditions de l'emploi des cristaux dans le tube barométrique ne comportant pas une plus grande précision. Nous indiquerons tout à l'heure un procédé plus délicat.

8. Nous avons également opéré dans des tubes barométriques, en plaçant les cristaux en présence des trois gaz suivants : air, acide carbonique, gaz ammoniac, tous trois parfaitemement secs et pris sous une pression de deux tiers d'atmosphère : on employait toujours un tube témoin, absolument vide et juxtaposé.

Il n'y a pas eu accroissement sensible de tension, même après plusieurs jours, avec l'air et l'acide carbonique.

Avec le gaz ammoniac, il y a même eu une diminution de tension de 2 millimètres environ ; diminution que nous attribuons à quelques traces d'humidité, dont la présence dans les cristaux uo peut être absolument évitée.

9. Pour constater ces résultats, les précautions les plus minutieuses sont indispensables. Dans nos premiers essais, le mercure et la cuve n'ayant pas été desséchés spécialement, nous avions observé des tensions notables et très diverses, telles que :

4 et 7 millimètres (dans deux essais simultanés) à 19°,

et dans un autre essai, entrepris le lendemain :

36 millimètres à. .... 18°,1.

Ces tensions ne s'établissaient d'ailleurs que peu à peu, en quelques heures et même en un jour : ce qui montre qu'il s'agit, non d'air interposé, mais d'une réaction progressive. Avec de gros cristaux, susceptibles de renfermer de l'eau interposée, nous avons également observé des tensions progressivement accrues jusqu'à 34 millimètres.

Ces variations sont dues à la présence de traces d'eau.

10. On peut manifester l'action de celle-ci, d'une façon plus directe, en introduisant quelques gouttes d'eau, postérieurement aux cristaux, dans le tube barométrique. Dans un tube vide conjugué, on place une quantité d'eau à peu près égale : la différence de pression entre les deux tubes a été trouvée, par exemple, vers 18° :

	mm.
Aussitôt	8,4
Après quelques minutes	10,4
Après un quart d'heure	18,4
Après deux heures	34,4
Après dix heures	61,0
Après vingt-quatre heures, la température s'étant abaissée	59,5

et la tension est demeurée ensuite voisine de cette valeur.

La tension-limite dépend de la température.

Cette tension varie avec la quantité d'eau, à une même

température. En effet, ayant ajouté un peu d'eau dans le même tube barométrique, nous avons observé :

	mm.
Aussitôt	67,8
Après un quart d'heure	75,7
Après vingt-quatre heures	122,3
Après deux jours	131,7
Après trois jours	135,0

L'expérience n'a pas été poussée plus loin. On a constaté seulement, par une analyse spéciale, que le gaz formé dans l'espace vide était principalement constitué par l'acide carbonique, l'eau retenant presque toute l'ammoniaque. On reviendra sur ce point.

11. La tension du bicarbonate d'ammoniaque pur et exempt de toute trace d'eau interposée est extrêmement petite, d'après les expériences précédentes. Pour la définir avec plus de rigueur, nous avons employé un autre procédé. Nous avons pris un poids connu de sel pur, en cristaux petits et très nets, nous l'avons distribué dans un tube en U très étroit, de façon à faire occuper au sel une longueur d'un décimètre ; et nous avons dirigé sur le sel un courant de divers gaz rigoureusement secs. La siccité de ces gaz a été vérifiée par la pesée de tubes témoins. L'emploi de bouchons en caoutchouc et de tubes un peu longs de cette substance doit être rigoureusement proscrit dans des expériences aussi délicates, à cause de son hygrométricité.

1° $0^{gr},9665$ de sel traversé par 4 litres d'air sec, en courant uniforme pendant trois heuses, à 18°, ont perdu $0^{gr},0050$.

Les produits recueillis au delà, dans un tube à ponce sulfurique, consistaient en :

	gr.
AzH^3 (dosée consécutivement)	0,00025
Eau	0,00505
Total	0,0053

La somme concorde avec $0^{gr},0050$.

On en conclut, par le calcul : CO^2 entraîné = 0gr,00064.

Ces chiffres montrent que les cristaux contenaient $\frac{1}{200}$ environ de leur poids d'eau interposée. Les traces d'ammoniaque et d'acide carbonique perdues doivent être attribuées à l'action de cette eau, plutôt qu'à la tension propre du sel.

2° Une expérience faite sur un autre échantillon de bicarbonate d'ammoniaque, pesant 0gr,9761 avec 4 litres d'air, en trois heures, à 19°, a donné une perte de 0gr,0059.

Le tube à ponce sulfurique avait augmenté de 0gr,0054, renfermant 0gr,00022 Az H^3.

La conclusion est la même.

3° Une autre expérience faite sur 0gr,5238 de bicarbonate d'ammoniaque, dans un courant d'acide carbonique sec, dont on a fait passer 10 litres en quatre heures, à 19°, a donné lieu seulement à une perte de 0gr,0010. L'ammoniaque n'a pu être dosée, sa quantité étant trop faible.

4° Enfin, une expérience faite sur 1gr,1677 de bicarbonate d'ammoniaque, dans un courant de gaz ammoniac sec, prolongé pendant une heure et demie, a donné une augmentation de 0gr,0017, soit un millième : ce qui concorde avec l'essai barométrique similaire.

On conclut de toutes ces expériences que la tension du bicarbonate d'ammoniaque, dans un gaz inerte, ou en présence de l'acide carbonique sec, ou bien encore en présence du gaz ammoniac sec, est excessivement petite.

Elles ont été faites sur des poids de matières limités à dessein. En les augmentant, la perte devient un peu plus sensible ; mais elle est toujours représentée dans sa partie essentielle par de l'eau.

5° Ainsi 8gr,2073 de sel, traversés pendant deux heures par 7 litres d'acide carbonique, à 19°, ont perdu 0gr,025.

6° 20 grammes de sel, traversés pendant deux heures par 2 litres d'air, à 17°, ont perdu :

	gr.
CO^2	0,025
Az H^3	0,010
H O	0,027

CO^2 et AzH^3 ont été dosés individuellement; H O par la pesée d'un tube à ponce sulfurique, dans laquelle l'ammoniaque a été dosée ensuite spécialement.

Dans cet essai, l'acide carbonique et l'ammoniaque ont été enlevés au sel dans les rapports du bicarbonate; l'eau, en grand excès relatif.

Dans un courant d'acide carbonique sec, on a obtenu des résultats analogues.

Tout ceci montre bien que le sel n'a été décomposé qu'en raison de la présence de traces d'eau interposées.

12. Cependant, le bicarbonate d'ammoniaque possède une tension réelle, quoique excessivement faible. On peut la mettre en évidence, en plaçant ce sel à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique bouilli. Après vingt heures, $14^{gr},8$ d'acide, en présence de $1^{gr},4558$ de sel, ont augmenté de $0^{gr},041$ (H^2O^2+AzH^3); ce qui répond aussi à une formation de cristaux de bisulfate sur les parois de capsule contenant l'acide.

13. Mais si l'acide carbonique et le gaz ammoniac n'entraînent pas de bicarbonate en proportion bien sensible, il en est autrement de l'eau, troisième composant du sel.

Distinguons à cet égard l'eau gazeuse et l'eau liquide.

Quand l'eau est entièrement gazeuse, il y a peu de différence. Ainsi $0^{gr},102$ de vapeur d'eau contenus dans 6 litres d'air humide, à 20°, air que l'on fait passer sur 2 grammes de bicarbonate d'ammoniaque cristallisé, pendant deux heures,

ont entraîné seulement $0^{gr},0035$ de matière, aux dépens du sel mis en présence.

Mais le phénomène est rendu plus marqué en présence de l'eau liquide, dans le tube barométrique, ainsi qu'il a été dit. Il l'est plus encore dans les conditions suivantes :

(1) 5 grammes de bicarbonate d'ammoniaque ayant été placés dans un cristallisoir fermé, au-dessus d'un vase à fond plat contenant 10 centimètres cubes d'eau pure, la vapeur de celle-ci a réagi et l'on a trouvé dans l'eau, au bout de vingt-quatre heures :

$0^{gr},1692$ d'ammoniaque,

Soit 15,7 centièmes de la quantité totale.

(2) Une seconde expérience analogue a fourni, après deux jours :

23,1 centièmes de l'ammoniaque du sel.

(3) Une troisième expérience a fourni, après trois jours : 31,2 centièmes d'ammoniaque.

(4) Une quatrième expérience a fourni, après cinq jours : 39,2 centièmes d'ammoniaque.

Le bicarbonate solide a diminué de poids dans ces essais, sans changer de constitution, ni tomber en déliquescence.

Ainsi l'acide carbonique et l'ammoniaque, formés aux dépens du sel attaqué par la vapeur d'eau, se répandent dans l'atmosphère limitée du cristallisoir et se dissolvent en partie dans l'eau liquide, pour y reconstituer un carbonate. Mais le transport des trois composants du sel : acide carbonique, ammoniaque et eau, n'a pas lieu en proportion équivalente, simultanément du moins : il se fait d'ailleurs suivant des lois toutes différentes de celles qui répondraient au simple échange de l'ammoniaque, entre sa solution aqueuse et l'eau pure. Nous le montrerons bientôt par d'autres expériences, où nous étudierons plus en détail cette influence de l'eau.

14. En résumé, le rôle des trois composants du sel ammoniacal n'est pas le même dans sa dissociation : le gaz carbonique et le gaz ammoniac, même en grand excès, n'ayant pas une influence sensible sur la tension du bicarbonate, à la température ordinaire : tandis que l'eau liquide en détermine la décomposition, indépendamment des lois de la dissociation proprement dite du sel, et probablement en raison de ses combinaisons particulières avec le sel, dans son intégralité, ou avec ses composants.

CHAPITRE XVIII

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION DU BICARBONATE D'AMMONIAQUE PAR L'EAU ET SUR LA DIFFUSION DE SES COMPOSANTS A TRAVERS L'ATMOSPHÈRE

1. Dans la nature, c'est en général en présence de l'eau que l'ammoniaque et l'acide carbonique peuvent réagir, au sein des terres, des eaux, de l'atmosphère. Il est donc nécessaire d'étudier séparément, d'une part, la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec, ce que nous venons de faire, et, d'autre part, la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau, ainsi que la diffusion de ses composants en présence de ce menstrue. Voici nos résultats sur ce second ordre de problèmes :

2. Nous avons employé deux dissolutions distinctes, l'une presque saturée, l'autre huit fois plus étendue. La solution concentrée avait été formée avec de l'eau et environ 124 grammes de sel cristallisé, le tout formant 1 litre ; mais elle avait perdu rapidement au contact de l'atmosphère un douzième de son acide carbonique. Par suite, 25 centimètres cubes de la liqueur contenaient, d'après dosage,

$$CO^2 = 1^{gr},591\,; \qquad Az\,H^3 = 0^{gr},665.$$

R, rapport équivalent entre l'acide et l'alcali = 1,85.

Ces 25 centimètres cubes ont été placés dans un vase à fond plat, de surface égale à 70 centimètres carrés, déposé lui-même dans un cristallisoir clos, au-dessus d'une capsule contenant 25 centimètres cubes d'eau distillée. Le volume de

l'air contenu dans le cristallisoir était égal à 722 centimètres cubes.

On a disposé trois systèmes pareils, simultanément, vers 18° à 20°, chaque système étant formé de deux vases conjugués : l'un à eau pure, l'autre à carbonate d'ammoniaque dissous; et l'examen des systèmes ayant lieu à des intervalles de temps successifs.

Premier système : *Premier vase.*

État initial.......	25cc	$CO^2 =$ 1gr,591	Az $H^3 =$ 0gr,665	R = 1,85
Après deux jours.	25cc	$CO^2 =$ 1,1520	Az $H^3 =$ 0,5556	R = 1,60

Deuxième vase.

État initial.......	25cc	Eau pure		
Après deux jours.	25cc	$CO^2 =$ 0gr,3122	Az $H^3 =$ 0gr,1104	R = 2,1

CO^2 total dans les deux vases = 1gr,4651 ; Az $H^3 =$ 0gr,666,
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) = 0gr,1259 ; Az H^3 négligeable.

Deuxième système : *Premier vase.*

Après cinq jours.	25cc	$CO^2 =$ 0gr,9584	Az $H^3 =$ 0gr,4544	R = 1,62

Deuxième vase.

Après cinq jours.	25cc	$CO^2 =$ 0gr,4682	Az $H^3 =$ 0gr,2086	R = 1,73

CO^2 total dans les deux vases = 1gr,4266 ; Az $H^3 =$ 0gr,6626.
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) = 0gr,1644 ; Az H^3 très petite.

Troisième système : *Premier vase.*

Après huit jours.	25cc	$CO^2 =$ 0gr,7998	Az $H^3 =$ 0gr,3778	R = 1,63

Deuxième vase.

Après huit jours.	25cc	$CO^2 =$ 0gr,6173	Az $H^3 =$ 0gr,2866	R = 1,66

CO^2 total dans les deux vases = 1gr,4171 ; Az $H^3 =$ 0gr,6644,
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) = 0gr,1739 ; Az H^3 très petite.

On n'a pas poussé plus loin, regardant comme évident qu'au bout d'un temps suffisant la répartition deviendrait uniforme. Mais on voit qu'après deux jours un cinquième de l'ammoniaque seulement avait passé d'un vase à l'autre ; après cinq jours, un tiers. L'acide carbonique, au début, passe en pro-

portion plus forte que l'ammoniaque, et la liqueur absorbante renferme d'abord les deux gaz dans la proportion du bicarbonate : nous retrouverons le même fait avec la liqueur étendue. Mais ce rapport ne saurait se maintenir indéfiniment.

Quoi qu'il en soit, il paraît résulter de cette opération que l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère renfermant de petites quantités d'ammoniaque et une dose relativement plus forte d'acide carbonique, tend à reformer de préférence du bicarbonate ; ce qui paraît explicable par la tension beaucoup plus forte que l'acide carbonique conserve dans l'atmosphère, en raison de sa moindre solubilité.

Examinons la répartition des deux gaz, séparément, entre l'eau et l'atmosphère ambiante contenue dans chacun des trois systèmes. Le rapport des volumes d'eau (50 centimètres cubes) et d'air (722 centimètres cubes) était 1 : 14,4 sensiblement.

Si l'acide carbonique total avait été réparti entre ces deux espaces suivant la loi de Dalton, il n'aurait dû en rester qu'un seizième environ dans les liqueurs. Tandis qu'en fait celles-ci en ont retenu, même après huit jours, les huit neuvièmes ; un neuvième seulement ayant passé dans l'atmosphère limitée qui les entourait.

De même pour l'ammoniaque et l'eau pure : étant donnés les volumes employés et la solubilité normale du gaz ammoniac, l'atmosphère ambiante des vases aurait dû prendre environ la quarante-cinquième partie de ce gaz, soit $0^{gr},014$ environ ; tandis que la dose observée après cinq jours, ou huit jours, ne s'est pas élevée au delà de $0^{gr},002$ à $0^{gr},003$.

Il résulte de ces déterminations que l'on ne saurait appliquer à la diffusion de l'ammoniaque, passant de l'eau à l'air en présence d'un excès d'acide carbonique, les calculs fondés

sur les échanges gazeux qui se produiraient en l'absence d'un corps capable de s'unir à l'ammoniaque. L'équilibre développé en présence de l'acide carbonique tend à laisser dans l'eau une dose relative d'ammoniaque beaucoup plus considérable que ces calculs ne le supposent.

La vitesse de la diffusion de l'ammoniaque pure est également très différente de celle de l'ammoniaque associée à l'acide carbonique. Pour nous en rendre compte, nous avons opéré comparativement, en plaçant dans des systèmes analogues aux précédents.

Quatrième système. — 25 centimètres cubes d'une solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque à peu près identique à la précédente :

$$(CO^2 = 1,591 ; \; AzH^3 = 0,658)$$

et 25 centimètres cubes d'eau pure ;

Cinquième système. — 25 centimètres cubes de cette même solution et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique titré ;

Sixième système. — 25° d'une solution d'ammoniaque pure renfermant une dose d'ammoniaque très voisine ($0^{gr},627$) et 25 centimètres cubes d'eau pure ;

Septième système. — 25 centimètres cubes de cette solution d'ammoniaque et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique titré.

L'espace vide était de 722 centimètres cubes environ.

Voici les résultats obtenus au bout de vingt heures, à une température voisine de 18 à 20°. On a dosé seulement l'ammoniaque.

Quatrième système : *Solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr.		
État initial : 25cc : AzH^3 =	0,657	0,0	0,0
Après 20h : En présence de l'eau pure, 25cc.	0,625	0,033	Négligeable.

Cinquième système : *Solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque et acide titré.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr.		
État initial, 25cc : Az H³ =	0,658	0,0	0,0
Après 20h : En présence de l'acide titré, 20cc.	0,609	0,048	»

Sixième système : *Solution d'ammoniaque pure de titre voisin et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère
	gr.		
État initial, 25cc : Az H³ =	0,627	0,0	0,0
Après 20h : En présence de l'eau pure, 25cc.	0,309	0,306	0,012

Septième système : *Solution concentrée d'ammoniaque et acide titre.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr.		
État initial, 25cc : Az H³ =	0,627	0,0	0,0
Après 20h : En présence de l'acide titré, 25cc.	0,011	0,617	Négligeable.

Ainsi, après vingt heures, la répartition de l'ammoniaque pure entre les deux vases remplis d'eau était sensiblement uniforme, et la dose diffusée dans l'atmosphère correspondante était conforme aux lois de la solubilité de ce gaz.

Au contraire, dans le même temps, un vingtième seulement de l'ammoniaque avait passé de la solution de bicarbonate dans l'eau pure, l'atmosphère correspondante n'en retenant que des traces.

L'acide carbonique d'ailleurs passe en dose relativement plus forte dans la solution la plus diluée; car l'analyse a donné, dans une expérience analogue :

Huitième système : *Solution de bicarbonate d'ammoniaque et eau.*

Rapport équivalent initial...... 1,85

		1er vase.	2e vase.
		gr.	gr.
Plus tard..........	CO	1,1185	0,1134
	Az H....	0,6092	0,0451
Rapport équivalent final.......		1,54	1,94

Ceci est conforme aux observations précédentes.

Enfin les expériences faites en présence de l'acide sulfu-



rique titré montrent que cet acide exerce une influence toute différente sur une solution de bicarbonate d'ammoniaque et sur une solution aqueuse d'ammoniaque pure.

En effet, d'après les essais précédents, cette dernière solution (7[e] *système*), ne retenait plus qu'un centième et demi d'alcali au bout de vingt heures ; l'absorption de l'ammoniaque par un acide fixe, qui en anéantit la tension, accélérant la diffusion de cet alcali.

Au contraire, dans le même temps (5[e] *système*), la solution du bicarbonate d'ammoniaque a cédé à l'acide sulfurique à peine plus d'ammoniaque qu'à l'eau pure : ce qui est une nouvelle preuve de la faible tension de cet alcali, en présence d'un excès d'acide carbonique gazeux. Avec des solutions plus étendues, nous avons observé que cette différence s'efface encore plus complètement.

Il est essentiel d'ajouter que ce sont là les conditions normales des échanges naturels entre l'air et les eaux naturelles.

3. Donnons maintenant les résultats obtenus avec une solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque, soumise à des épreuves analogues, suivant les mêmes rapports de volumes, et toujours vers 18 à 20°.

Cette solution renfermait dans 25 centimètres cubes de liqueur : environ 0gr,400 de bicarbonate cristallisé ; le rapport équivalent de l'acide carbonique à l'alcali dissous était sensiblement 2 : 1, comme l'analyse l'a montré.

Voici d'abord les expériences progressives :

Neuvième système.

		1[er] vase.	2[e] vase.	Atmosphère (722[cc]).
État initial : 5[cc] renfermant.	CO^2.....	0gr,2257	25[cc] eau pure	0,0
	Az H^3...	0gr,0842		
Rapport équivalent..		2 sensiblement.		
Après 20[h]......	CO^2.....	0gr,1409	0gr,0115	0gr,0433
	Az H^3....	0gr,0669	0gr,0173	Négligeable.
Rapport équivalent...		1,6	1,9	

Dixième système : *Même état initial que le précédent.*

Après 5 jours...	CO_2	»	0gr,0769	» »
	Az H^3...	0gr,0522	0gr,0325	Négligeable.
Rapport équivalent....................			1,84	

Onzième système : *Même état initial que les deux précédents.*

Après 7 jours...	CO^2.....	0gr,1015	0gr,0867	0gr,0375
	Az H^3...	0gr,0456	0gr,0382	Négligeable.
Rapport équivalent..		1,76	1,76	

Citons aussi les expériences faites comparativement avec une solution d'ammoniaque de même titre; les deux liqueurs (25 centimètres cubes) étant pareillement mises en présence : de l'eau pure d'une part (25 centimètres cubes), de l'acide sulfurique étendu d'autre part; cela dans un espace limité, contenant 722 centimètres cubes d'air, vers 18 à 20°, et pendant vingt heures.

Douzième système : *Solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.
	gr.	gr.
État initial, 25cc : Az H^3.....................	0,084	0,0
Après 20h : En présence de l'eau, 25cc.......	0,075	0,010

Treizième système : *Solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque et acide étendu.*

	1er vase.	2e vase.
	gr.	gr.
État initial, 25cc : Az H^3......................	0,084	0,0
Après 20h : En présence de l'acide titré, 25cc...	0,073	0,010

Quatorzième système : *Solution d'ammoniaque pure de titre voisin et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr.	gr.	
État initial 25cc : Az H^3................	0,083	0,0	0,0
Après 20h : En présence de l'eau, 25cc.	0,041	0,040	0,002

Quinzième système : *Solution d'ammoniaque pure et acide.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr.	gr.	
État initial, 25cc : Az H^3...............	0,083	0,00	0,00
Après 20h : En présence de l'acide titré, 25cc..	0,010	0,074	Négligeable.

Ces résultats sont conformes de tous points avec ceux qui ont été fournis par des solutions plus concentrées.

1° Le sel ammoniacal n'était pas encore réparti uniformément entre les deux volumes d'eau, même après sept jours.

2° Le transport apparent a eu lieu de même, dans des proportions voisines du bicarbonate au début, pour la liqueur la plus étendue.

3° Les liqueurs réunies ont retenu les quatre cinquièmes de l'acide carbonique; au lieu d'en abandonner la majeure partie à l'atmosphère du vase.

4° Elles ont gardé la quasi-totalité de l'ammoniaque, au lieu d'en céder une fraction notable à cette atmosphère.

5° Enfin, au bout de vingt heures, la solution de bicarbonate avait cédé à l'eau un huitième seulement de son ammoniaque et, sensiblement, la même dose relative à l'acide sulfurique : ce qui est caractéristique.

Au contraire, la solution d'ammoniaque pure de même titre avait partagé également avec l'eau son alcali; tandis qu'elle en avait cédé à l'acide sulfurique la majeure partie.

Tous ces faits concourent à établir qu'en présence d'un excès d'acide carbonique le transport de l'ammoniaque, à travers l'atmosphère et jusqu'à une liqueur aqueuse, se fait suivant des lois toutes différentes de celles qui régissent le transport de l'ammoniaque en présence d'un gaz inerte. Tandis que ce dernier est réglé par la tension des dissolutions aqueuses d'ammoniaque; au contraire le transport en présence de l'acide carbonique ne dépend pas, pour sa portion principale du moins, de la tension de l'ammoniaque totale du sel, assimilée à la tension de cet alcali pur; mais elle dépend surtout de la tension comparative de l'acide carbonique, dans les liqueurs et dans l'atmosphère qui le re-

tient. En un mot, c'est la diffusion de l'acide carbonique qui règle la décomposition par l'eau du bicarbonate d'ammoniaque et, par suite, le transport de l'ammoniaque. Ce sont là des données capitales pour l'étude, même purement physique, et indépendamment de la végétation, des phénomènes qui président à la circulation des gaz entre le sol, les eaux et l'air atmosphérique.

Essayons de préciser davantage l'application à la végétation des faits qui viennent d'être exposés.

On sait que l'atmosphère contient une trace d'ammoniaque, 1 milligramme environ, à Paris, pour 50000 litres d'air; mais sans doute plus faible loin des villes. Cette ammoniaque s'y trouve en présence d'un excès considérable d'acide carbonique, — tel que 25 à 30 milligrammes pour le volume précédent, — et d'un excès de vapeur d'eau qui est d'ordinaire plus considérable encore, par exemple 500 milligrammes pour ce même volume d'air. D'autre part, la terre végétale, envisagée isolément, et les plantes mêmes qui recouvrent une portion de sa surface, émettent incessamment de l'ammoniaque, ainsi que je l'ai établi (t. I, p. 160-168) ; et cette ammoniaque, comme dans l'atmosphère, s'y trouve pareillement en présence d'excès énormes de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Enfin, la terre possède aussi la propriété d'absorber le gaz ammoniac, mais dans des conditions spéciales et qui sont loin d'être universellement applicables aux phénomènes naturels (t. I, p. 165, 167). Dans ces cas spéciaux, la double faculté d'émission et d'absorption est susceptible de déterminer des échanges entre la terre végétale et l'air atmosphérique, échanges qui résultent de diverses réactions complexes et mal connues, d'ordre physique, chimique et microbiologique, en vertu desquelles la terre peut, en principe comme en fait, tantôt céder de l'ammoniaque à l'air, tantôt lui en emprunter.

De tels effets ne sauraient être assimilés à ceux que produiraient les doses d'ammoniaque mises en jeu, si cet alcali était libre; car ils sont évidemment subordonnés aux relations plus simples qui caractérisent la tension du bicarbonate d'ammoniaque, en présence d'un excès d'acide carbonique et de vapeur d'eau, relations peu connues jusqu'ici, mais que les faits exposés dans le présent chapitre tendent à définir.

Les mêmes observations sont applicables aux traces d'ammoniaque contenues dans l'eau de mer et auxquelles on a tâché de faire jouer un rôle essentiel, dans les échanges de cet alcali avec l'atmosphère. En effet, l'ammoniaque se trouve dans la mer, non seulement en présence de l'eau et de l'acide carbonique, mais aussi de sels magnésiens et des équilibres très complexes que cette dernière présence entraîne, d'après les expériences consignées au chapitre XIV (p. 248, 252, 259). Aucune de ces circonstances n'autorise donc à assimiler les tensions de l'ammoniaque, soit dans l'air, soit dans la mer, à celles du même alcali mis en présence à la fois de l'eau liquide et d'un simple mélange d'azote et d'oxygène.

Étant données les circonstances naturelles, il n'existe donc aucune relation nécessaire de réversibilité, qui fasse tendre l'ammoniaque contenue dans l'air et dans la terre végétale, vers une tension fixe et déterminable à l'avance. Mais, étant données les conditions qui viennent d'être précisées, il est clair que, dans des essais de laboratoire, les deux phénomènes contraires d'absorption ou d'émission de l'ammoniaque sont faciles à provoquer, avec une même terre, suivant les conditions dans lesquelles se place l'expérimentateur. C'est ce qui est exposé avec précision dans l'*Agronomie* de Boussingault, par un Mémoire de M. Brustlein (t. II de cet ouvrage, p. 152 à 168; 1881).

D'après les expériences de ces auteurs, on comprend

comment, en exagérant ou en restreignant pour l'air les conditions de volume relatif, de dose d'ammoniaque libre, avec ou sans acide carbonique, de renouvellement et de vitesse des courants gazeux; ou bien encore, pour une terre donnée, les conditions de surface, d'épaisseur, d'ameublissement, d'humidité, de décomposition chimique proprement dite ou microbienne, on peut à volonté faire absorber à cette terre la presque totalité de l'ammoniaque contenue dans une atmosphère déterminée, ou bien lui faire perdre au contraire une partie de son azote, sous la forme de ce même gaz ammoniac.

Rien n'est plus contraire à la réalité des phénomènes naturels que l'assimilation entre l'action d'une surface liquide d'acide sulfurique étendu, absorbant le gaz ammoniac mélangé à l'air, par une combinaison simple, immédiate, non réversible, et l'action d'une surface terreuse, siège de réactions compliquées dont les plus rapides (absorption par l'eau ou par des surfaces poreuses) sont réversibles, tandis que les plus lentes, les réactions microbiennes notamment, sont lentes et non réversibles. On ne saurait donc conclure de l'une à l'autre, pas plus qu'admettre que les absorptions d'azote par la terre, constatables dans certaines conditions, soient attribuables uniquement à l'action de l'ammoniaque atmosphérique.

Les fixations minimes d'ammoniaque, constatées dans ces conditions équivoques, sont d'ailleurs susceptibles d'être compensées par les exhalaisons développées sur d'autres points; sans que l'on soit autorisé à faire d'une manière universelle, et par un simple calcul algébrique, l'application d'aucun de ces résultats particuliers, à l'exclusion des autres, au sol naturel et à la végétation. Tout ce que l'on peut dire, c'est que la plupart des savants qui se sont occupés de ces difficiles problèmes s'accordent à regarder l'influence de

l'ammoniaque atmosphérique dans la fixation de l'azote terrestre comme tout à fait douteuse. L'ammoniaque atmosphérique, au contraire, tire probablement sa source principale de la décomposition des matières organiques azotées du sol et des plantes, dérivées de celles qui ont pris naissance tout d'abord dans les végétaux eux-mêmes. En tout cas, les traces ainsi subsistantes sont associées avec l'acide carbonique, qui modifie du tout au tout l'état de leur tension.

CHAPITRE XIX

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR LES PHOSPHATES (1887)

PREMIÈRE PARTIE

1. En poursuivant l'étude des équilibres entre l'ammoniaque et la magnésie, vis-à-vis de l'acide phosphorique, j'ai été conduit à reprendre l'examen des phosphates, sels des plus intéressants pour la mécanique chimique, à cause de la polybasicité de l'acide phosphorique et du caractère dissemblable que présentent les trois degrés successifs de sa saturation par les bases. Qu'il me soit permis de rappeler à cet égard nos recherches faites en commun avec M. Louguinine (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IX, p. 23; 1876), la vérification de cette triple limite de saturation par les réactions des matières colorantes, d'après Joly et M. Engel, et la théorie thermique que j'en ai donnée (même Recueil, 6e série, t. VI, p. 506). Ces recherches touchent par plus d'un côté à la constitution, à la stabilité et à l'assimilabilité relative des phosphates et des composés conjugués qui en dérivent, dans les engrais, dans le sol et dans les végétaux.

Voici de nouvelles observations relatives aux doubles décompositions, lesquelles révèlent dans les phosphates tribasiques insolubles l'existence de deux états distincts : l'un colloïdal, amorphe, instable, répondant à la constitution multiple des phosphates solubles; l'autre cristal-

lisé, stable, formé avec un dégagement de chaleur plus considérable et dans lequel les trois équivalents basiques semblent au contraire jouer le même rôle. Ce n'est pas tout : lorsqu'on laisse les phosphates précipités en contact avec la solution de chlorure de sodium, en présence de laquelle ils ont pris naissance, il arrive souvent, d'après les recherches récentes de Joly, qu'ils ne tardent pas à éprouver un nouveau changement, en se transformant en certains sels doubles très caractéristiques, lesquels répondent à la fois à la plus grande stabilité et au dégagement de chaleur maximum.

Dans l'étude de ces faits, je commencerai par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque, qui met en évidence certaines notions utiles pour l'interprétation des phénomènes, aussi bien avec les phosphates insolubles qu'avec les phosphates solubles.

2. *Phosphate de soude et chlorhydrate d'ammoniaque.*

Le phosphate trisodique donne lieu avec le sel ammoniac à une absorption de chaleur considérable et qui varie suivant les proportions relatives des deux sels mis en présence. J'ai trouvé (2 essais pour chaque mesure) :

		Cal.
PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) + 3 Am Cl ($1^{éq} = 1^{lit}$)	à 12°,5.	—5,96
PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) + 2 Am Cl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	à 12°,6.	—5,63
PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) + Am Cl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	à 12°,5.	—4,84
PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) + $\frac{1}{2}$ Am Cl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	à 12°,5.	—2,62

Cette absorption de chaleur résulte d'une double décomposition, en vertu de laquelle le chlore s'unit au sodium pour former le chlorure de sodium, qui est le composé le plus stable ; tandis que l'acide phosphorique s'unit à l'ammoniaque pour former du phosphate d'ammoniaque : ce dernier se trouvant décomposé ou dissocié en présence de l'eau, à un degré

beaucoup plus avancé que le phosphate de soude initial.

En effet, le système

$$PO^4Na^3 + 3\,AmCl,$$

changé en

$$PO^4Am^3 + 3\,NaCl$$

dans l'état dissous (1), doit absorber, d'après les données antérieures :

$$(23,3 + 41,1) - (33,6 + 37,2) = -6^{Cal},4;$$

valeur qui ne diffère pas notablement de —5,96 ; surtout si l'on tient compte de la multiplicité des données et des différences de température et de concentration relatives à chacune d'elles.

Avec $PO^5Na^3 + 2\,AmCl$, on a presque le même chiffre, parce que le phosphate d'ammoniaque dissous ne constitue guère qu'un sel bibasique (*loco citato*).

Avec $PO^4Na^3 + AmCl$, on a trouvé........................	$-4^{Cal},8$
Calculé..	$-5^{Cal},3$
Avec $PO^4Na^3 + \frac{1}{2}\,AmCl$, on a trouvé........................	$-2^{Cal},6$
Calculé..	$-2^{Cal},9$

Toutes ces transformations sont donc, sinon totales, du moins fort avancées.

L'explication de ces effets est analogue à celle que j'ai donnée pour la formation du carbonate d'ammoniaque dissous, dans la réaction des carbonates alcalins sur les azotate, sulfate, chlorhydrate d'ammoniaque (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 712).

D'une part, la soude libre, résultant de l'état actuel de décomposition du phosphate trisodique par l'eau, décompose le sel ammoniac, en formant du chlorure de sodium et de l'ammoniaque libre. Celle-ci n'étant pas apte à saturer d'une

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IX, p. 26 et 28.

manière stable la troisième basicité de l'acide phosphorique, la décomposition du phosphate trisodique par l'eau se renouvelle jusqu'à ce qu'il ne subsiste plus dans la liqueur qu'un phosphate stable vis-à-vis de l'eau.

D'autre part, l'état de dissociation partielle du chlorhydrate d'ammoniaque laisse libre une quantité très petite, mais réelle, d'acide chlorhydrique, lequel attaque le phosphate de soude ; la saturation de cet acide permet à la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque de se renouveler, et ainsi de suite, jusqu'à une décomposition du phosphate sodique presque complète, attendu que l'hydracide décompose même le phosphate monosodique (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, tome IX, p. 37, 39, 41).

Venons aux sels insolubles.

3. *Phosphate de magnésie.*

Le sulfate de magnésie, ou le chlorure de magnésium, mêlé avec le phosphate trisodique, produit aussitôt un précipité colloïdal, gélatineux, avec abaissement de température. Le thermomètre demeure fixe deux ou trois minutes ; puis il remonte de nouveau en cinq ou six minutes, beaucoup au-dessus de son point de départ, et reste stationnaire. En même temps le précipité se dépose à l'état cristallisé.

Commençons par l'action du sulfate de magnésie.

On a opéré en suivant deux marches différentes, au point de vue de l'ordre relatif des mélanges :

1° PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $\frac{3}{2}SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13° :

1er effet, en deux minutes	$-\ 4^{Cal},86$
2e effet (après cinq minutes)......	$+\ 12^{Cal},98$
Total....	$+\ 8^{Cal},12$

2° Dans un ordre inverse :

Avec le sulfate :

$\frac{3}{2}SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit})$ versé dans $PO^4Na^3(1^{mol} = 6^{lit})$:

1er effet .... $-4^{Cal},86$, puis $+12^{Cal},98$
Somme : $+8^{Cal},12$

ce qui concorde.

D'autre part, j'ai obtenu avec le chlorure :

$PO^4Na^3(1^{mol} = 6^{lit})$ versé dans $\frac{3}{2}MgCl^2(1^{éq} = 2^{lit})$:

en deux minutes, à 10° .... $-4^{Cal},44$, puis $+12^{Cal},18$
Somme : $+7^{Cal},74$

Si l'on admet que le produit final est d'abord et demeure du phosphate trimagnésique, hypothèse que je fais sous toutes réserves, on en conclurait :

$$PO^4H^3 \text{ dissous} + \frac{3}{2}(MgO, H^2O), \text{ vers } 10° \text{ à } 13° :$$

D'après le sulfate :

D'abord : $(+33,6 + 46,8 - 4,8 - 47,1) = +28^{Cal},5$
Puis .... $+41^{Cal},5$

D'après le chlorure :

D'abord : $(+33,6 + 41,1 - 4,4 - 41,1) = +29^{Cal},2$
Puis .... $+41^{Cal},4$

Ainsi le phosphate colloïdal tribasique répondrait à $+28^{Cal},9$ (moyenne).

Le phosphate cristallisé tribasique, à $+41^{Cal},5$.

L'inégalité des deux nombres résulte à la fois du passage du précipité de l'état colloïdal à l'état cristallisé, et de l'état différent de combinaison de la base et de l'eau dans ces deux états. Il est possible, en outre, qu'il se forme finalement un phosphate double cristallisé, comme avec les terres alcalines;

auquel cas le nombre $+41^{Cal},5$ s'appliquerait à ce sel double.

Ces résultats sont conformes, mais avec des valeurs bien plus fortes, à ceux que j'ai déjà signalés pour les carbonates terreux, le soufre et beaucoup de sels.

4. Le phosphate bisodique (ordinaire) donne lieu à des effets analogues, mais moins étendus :

$SO^4Mg(1^{eq} = 2^{lit})$ versé dans $PO^4Na^2H(1^{mol} = 8^{lit})$ à 12°, absorbe en une minute................................	$-0^{Cal},79$
Puis dégage en cinq minutes..........	$+1^{Cal},80$
Somme :	$+1^{Cal},01$

S'il se formait simplement un phosphate bimagnésique, on aurait :

$$PO^4H^3 \text{ étendu} + (MgO, H^2O), \text{ d'abord } + 25^{Cal},3, \text{ puis } + 27^{Cal},1.$$

On sait que ce phosphate cristallise, en effet, dans de telles conditions : Graham l'a analysé. Cependant le phénomène parait plus compliqué, en raison de la formation des sels doubles et du changement de saturation de l'acide phosphorique. Sans m'engager dans sa discussion, je remarquerai que les écarts thermiques sont bien moindres qu'avec le phosphate tribasique, circonstance liée, comme il va être dit, avec l'état plus avancé de décomposition du phosphate trisodique par l'eau. Pour la caractériser d'une façon plus générale, étudions les autres phosphates alcalino-terreux.

5. *Phosphate de baryte.*

On obtient d'abord un phosphate colloïdal avec absorption de chaleur : puis le système cristallise, en dégageant une grande quantité de chaleur. Pour pouvoir mesurer le premier phénomène, il faut verser le phosphate trisodique dans le chlorure de baryum. Si l'on opère suivant un ordre

inverse (chlorure versé dans le phosphate), les mêmes changements se manifestent, mais trop rapidement pour que la chaleur de formation du composé colloïdal puisse être mesurée. Celle du composé cristallisé, au contraire, échappe à la mesure avec le premier mélange, parce qu'elle est trop lente. On doit donc opérer des deux manières, si l'on veut étudier les deux états.

Premier mode opératoire :

PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $\frac{3}{2}BaCl^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à $10°,4$.
Phosphate colloïdal .... $+ 0,00$
Formation du précipité cristallisé en 6^{min}, non terminée.. $+ 15^{Cal},3 + \alpha$

Second mode, inverse du premier :

$\frac{3}{2}BaCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$), à $10°,2$.
1er phénomène, trop rapide pour être mesuré.
2e phénomène (4^{min}) : $+ 16^{Cal},16$.

On déduit de ces nombres :

PO^4H^3 étendu $+ \frac{3}{2}BaO$ dissous : Phosphate colloïdal : $+ 34^{Cal},2$.

Quant au phosphate cristallisé, ce n'est pas un phosphate tribarytique, comme on aurait pu le croire tout d'abord ; mais, d'après les travaux de Joly, c'est un phosphate bibarytique et disodique, résultant d'une action régressive, opérée entre le phosphate colloïdal et le chlorure de sodium resté dans les liqueurs.

On aura donc, d'après mes nombres :

PO^4H^3 étendu $+ BaO$ étendu $+ \frac{1}{2}Na^2O$ étendue....... $+ 50^{Cal},4$.

Joly donne $+ 50^{Cal},8$.

6. *Phosphate de strontiane.*

Un premier état colloïdal se manifeste, lorsqu'on verse le phosphate trisodique dans le chlorure de strontiane ; puis le système cristallise lentement. En opérant dans un ordre inverse, l'état colloïdal est plus fugace, la cristallisation plus vite achevée.

Premier mode opératoire :

PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $\frac{3}{2}SrCl^2$ ($1^{éq} = 2^{Cal}$)
à $10^o,2$. État colloïdal (durée 4^{min})............ — $1^{Cal},76$
Puis le précipité cristallise; mais la transformation n'est pas finie après 20^{min}................ $+ 12^{Cal},72 + x$

Second mode opératoire, inverse :

$\frac{3}{2}SrCl^2$ ($1^{éq} = 2^{Cal}$) versé dans PO^4Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$)
à 10°. État colloïdal........................ — $1^{Cal},82$
Le précipité cristallise; après 15^{min} à 20^{min} tout est fini.................................... $+ 16^{Cal},00$
(ensemble) $+ 14^{Cal},18$

Le précipité cristallisé est, d'après Joly, un sel double, un phosphate disodicodistrontianique, résultant de l'action lente du phosphate tristrontianique colloïdal sur le chlorure de sodium dissous.

On conclut des données ci-dessus :

PO^4H^3 étendu $+ \frac{3}{2}SrO$ dissous. État colloïdal........ $+ 32^{Cal},7$

Ce chiffre est voisin de la valeur $+ 30^{Cal},3$ obtenue par saturation directe (1879). M. Joly a obtenu de même $+ 31^{Cal},9$.

Quant à l'état cristallisé, il conduit à l'expression suivante :

PO^4H^3 dissous $+ SrO$ dissoute $+ \frac{1}{2}Na^2O$ étendu...... $+ 48^{Cal},7$

et même un peu plus, la transformation n'étant pas achevée.

Joly a donné : $50^{Cal},4$.

7. *Phosphate de chaux.*

Avec le phosphate de chaux tribasique, je n'ai réussi à observer que l'état colloïdal ; non que l'état cristallisé n'existe pas, car on a signalé dans les guanos un minéral cristallisé de cette composition (*ornithite* ?). Mais la transformation serait trop lente et ne se produirait que dans des conditions spéciales.

J'ai observé en fait :

$$PO^4Na^3 (1^{mol} = 6^{lit}) + \frac{3}{2} CaCl^2 (1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 10^{\circ},2 \ldots\ldots \quad -2^{Cal},46.$$

On en déduit :

	Cal.
PO^4H^3 étendu $+ \frac{3}{2}$ CaO dissous. Sel colloïdal..........	+32,00
Joly a trouvé..	+32,4
La détermination directe, avec des liqueurs plus diluées, m'avait fourni autrefois............................	+30,4

8. *Phosphate de manganèse.*

J'ai encore étudié la formation du phosphate trimanganique, à cause de l'analogie des oxydes de manganèse et de magnésium.

Dans $PO^4Na^3 (1^{mol} = 6^{lit})$, on verse $\frac{3}{2} MnCl^2 (1^{éq} = 2^{lit})$ à $10^{\circ},5$. État colloïdal (2^{min})........................	$-4^{Cal},97$	$-1^{Cal},7$
État final, cristallisé, après 9^{min}.....................	$+3^{Cal},27$	

On en conclut :

$$PO^4H^3 \text{ étendu} + \frac{3}{2} (MnO, H^2O) = \text{Phosphate tribasique colloïdal.} \quad +32^{Cal},9$$

Quant à l'état cristallisé, c'est sans doute un sel double.

9. En résumé :

1° Les phosphates alcalino-terreux insolubles, obtenus par double décomposition au moyen du phosphate de soude tribasique, sont susceptibles de plusieurs états distincts, l'un colloïdal, gélatineux, renfermant une grande quantité d'eau retenue par le sel proprement dit; l'autre cristallisé, renfermant aussi de l'eau combinée, mais en moindre proportion. Enfin, le sel tribasique gélatineux, maintenu en présence du chlorure de sodium que contient la liqueur où il s'est formé, se transforme parfois en sel double, cristallisé, formé par une molécule de soude, Na^2O, et deux molécules de terre alcaline, 2MO.

2° La formation du phosphate colloïdal par précipitation est accompagnée par une absorption de chaleur, suivie d'un dégagement très considérable, qui répond à la fois à la cristallisation et aux changements survenus dans l'état de combinaison de l'acide avec les bases, et dans l'état de combinaison du sel résultant avec l'eau.

3° Les chiffres observés permettent de préciser davantage. En effet, les chaleurs de formation du phosphate précipité, dans l'état initial :

Soit + 32,2 ou 34,2 pour la baryte,
+ 32,7 pour la strontiane,
+ 32,0 pour la chaux,
+ 28,9 pour la magnésie, etc.

correspondent avec la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique dissous,

soit + 33,6.

Les écarts sont de l'ordre de grandeur de ceux qui existent entre les chaleurs de neutralisation pour les sels solubles, les chlorures, par exemple, des mêmes métaux.

On est donc conduit à admettre que l'état initial du précipité colloïdal répondrait jusqu'à un certain point à celui du sel soluble dont il dérive. On observe ici cette tendance initiale des systèmes en transformation à la conservation du type moléculaire, tendance que j'ai eu l'occasion de constater plus d'une fois, par exemple dans la précipitation de l'iodure et du bromure d'argent (*Annales de Chimie*, 5e série, t. XXIX, p. 276).

4° Cependant le nouveau phosphate, tout en restant dans le même type, peut se trouver dissocié, avec mise en liberté de base, en proportion supérieure à celle qui était libre dans le phosphate trisodique. De là une absorption de chaleur, nulle pour le sel barytique, la baryte étant à peu près comparable aux alcalis proprement dits, mais particulièrement sensible avec les sels de magnésie, plus faciles à dissocier. Cette première absorption de chaleur s'explique de la même manière que celle que l'on observe avec le chlorhydrate d'ammoniaque et les phosphates solubles.

5° Dans le phosphate trisodique dissocié, le troisième et même le deuxième équivalent de base sont combinés moins intimement que le premier, parce qu'ils répondent à une fonction chimique différente et sont en partie séparables de l'acide par l'action décomposante du dissolvant. Il en est sans doute de même pour les phosphates terreux, du moins dans le premier moment. Cette diversité de fonction et cet état imparfait de combinaison de la base concourent à maintenir le corps à l'état colloïdal. D'après ses propriétés et son étude microscopique, un tel état ne saurait être confondu avec celui d'un simple mélange mécanique des phosphates bibasiques ou tribasiques cristallisés, avec la base terreuse, également cristallisée, qui se précipite simultanément. Le fait même de l'entraînement dans le précipité d'une dose de base supérieure

à trois molécules, pendant la saturation de l'acide phosphorique par un excès des terres alcalines (*Annales de Chimie*, 5e série, t. IX, p. 35), montre également qu'il ne s'agit ici ni d'un mélange mécanique, ni d'une combinaison tribasique normale. Ce sont en réalité des composés répondant par leurs degrés supérieurs à une fonction polyalcoolique de l'acide phosphorique, plutôt qu'à la fonction acide proprement dite.

6° Mais la combinaison de l'acide avec les derniers équivalents de base, dans le précipité, peut changer de caractère ; elle devient parfois plus intime, la saturation alcoolique se changeant en une saturation nouvelle, de l'ordre de celle des acides tribasiques normaux : c'est ce que montrent la grandeur et la valeur numérique même du nouveau dégagement de chaleur. S'il ne s'agissait que du passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé, et de la fixation de l'eau de cristallisation, les effets thermiques seraient bien moindres, d'après toutes les mesures connues, relatives aux faits de ce genre : la dose d'eau combinée diminue d'ailleurs pendant le passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé. Au contraire, il se dégage 7 à 8 Calories environ dans la cristallisation du phosphate tribarytique. Par suite, la chaleur totale de formation de ce sel par l'acide phosphorique et la baryte, soit $+ 13$ Calories$\times 3$, pour une molécule d'acide, PH^3O^4, approche de devenir triple de la chaleur de neutralisation des composés normaux monobasiques ; c'est-à-dire que la triple basicité de semblables phosphates cristallisés devient pareille dans tous ses degrés : le système tend ainsi vers une stabilité définitive, répondant, comme toujours, au maximum thermique.

DEUXIÈME PARTIE

Sur le phosphate ammoniaco-magnésien.

J'ai défini, dans les précédents chapitres, l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens, avec formation d'une base complexe, comparable aux alcalis les plus puissants, et j'ai établi plus haut par des mesures thermiques, l'existence de deux états successifs, colloïdal et cristallisé, pour les phosphates terreux, spécialement pour le phosphate de magnésie ; je vais poursuivre cette étude sur le phosphate double ammoniaco-magnésien, et préciser les conditions de la formation de ce composé dans l'analyse chimique.

Cherchons-en d'abord la chaleur de formation, en faisant agir l'ammoniaque sur le phosphate bimagnésien, ou plus exactement sur un mélange de phosphate bisodique et d'un sel magnésien. Nous pouvons opérer sur le précipité colloïdal ou sur le précipité devenu cristallisé :

		Cal.
(1)	On verse SO^4Mg ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, dans PO^4Na^2H $1^{mol} = 8^{lit}$)	− 0,68
	On ajoute aussitôt AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) : 1er précipité colloïdal, qui se transforme immédiatement en cristaux après quelques minutes........	+ 15,35
(2)	On verse $MgCl^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, dans PO^4Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$)........	− 0,95
	On ajoute aussitôt AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) : 1er précipité colloïdal, qui se transforme rapidement en cristaux après cinq minutes........	+ 15,42

Le changement avec le chlorure a été un peu plus lent qu'avec le sulfate. Au bout d'une demi-minute, temps suffisant pour que le thermomètre ait atteint un terme très rapproché de l'équilibre, la chaleur dégagée était seulement de + 3 Calories : c'est le terme le plus voisin de l'état colloïdal initial, qui ait pu être mesuré.

Sans en fournir une évaluation précise, on voit cependant que cet état existe avec le phosphate ammoniaco-magnésien, aussi bien qu'avec les phosphates de magnésie, de baryte, de strontiane et de chaux ; il se produit à partir du phosphate bimagnésien colloïdal ; enfin l'intervalle thermique qui le sépare de l'état cristallisé surpasse $+ 12^{Cal},4$, c'est-à-dire qu'il est du même ordre de grandeur qu'avec le phosphate trimagnésien (+ 13 Calories).

		Cal.
(3)	En versant le phosphate bisodique dans le sulfate de magnésie....	— 0,93 (colloïdal)
	puis l'ammoniaque, les changements ont été trop prompts pour permettre de mesurer autre chose que l'état final.	+ 15,44

Soit maintenant l'expérience faite avec le phosphate bimagnésien cristallisé :

		Cal.
(4)	Dans $MgCl^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), on verse PO^4Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$), à 10° ; il se produit un refroidissement.........	— 1,0
	suivi, en dix minutes, d'un échauffement.......	+ 1,69
	On ajoute alors AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui dégage à l'instant....................................	+ 14,70

Ainsi le phosphate ammoniaco-magnésien, lorsqu'il est formé avec le phosphate bimagnésien cristallisé, est, lui aussi, cristallisé tout d'abord.

Les expériences précédentes permettent d'évaluer la chaleur de formation de ce phosphate double, depuis l'acide et la base, et en admettant que les transformations aient été terminées dans la durée de l'expérience calorimétrique. On trouve ainsi, tous calculs faits, pour :

PO^4H^3 étendu + (MgO, H^2O) + AzH^3 étendue, vers 10° :

	Cal.		Cal.
D'après (1).....	+ 40,7	D'après (3).....	+ 40,8
» (2).....	+ 41,0	» (4).....	+ 41,9

La dernière valeur peut être regardée comme la meilleure, le



précipité étant parvenu complètement à son état final, parce qu'il n'a pas traversé l'état colloïdal.

J'ai fait une autre série d'expériences analogues, en précipitant d'un seul coup le phosphate double, sans passer par le phosphate magnésique :

		Cal.
	PO^4Na^2H 1mol = 8lit) + AzH^3 (1éq = 2lit), à 10°.....	+ 0,86
(5)	On verse aussitôt ce mélange dans SO^4Mg (1éq = 2lit), précipité colloïdal, puis cristallisé...	+ 14,49
(6)	Versé dans $MgCl^2$ (1éq = 2lit), précipité colloïdal, en une demi-minute..........	+ 2,00
	puis cristallisé..........	+ 14,35
(7)	Le sulfate versé dans le phosphate a donné......	+ 15,00

On tire d'abord de ces données, que l'écart entre l'état colloïdal et l'état cristallisé surpasse $+ 12^{Cal},4$, écart conforme au nombre donné plus haut.

On en déduit encore, pour la chaleur de formation du sel amorphe, $+ 29^{Cal},3$, et pour le sel cristallisé

(5)... $+ 41^{Cal},5$ (6)... $+ 41^{Cal},7$ (7)... $+ 41^{Cal},95$

La chaleur de formation du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, complètement formé, peut donc être regardée comme égale à $+ 41^{Cal},9$, et celle du phosphate colloïdal comme approchant de $+ 29^{Cal},3$.

Ces chiffres sont fort voisins des valeurs obtenues pour le phosphate trimagnésien, rapporté à une molécule de PH^3O^4, soit $+ 28^{Cal},9$ dans l'état colloïdal ; $+ 41^{Cal},5$ dans l'état cristallisé (en supposant que ce dernier ne réponde pas à un sel double).

Le phosphate bimagnésien donnant de $+ 25^{Cal},2$ (colloïdal) à $+ 27^{Cal},1$ (cristallisé), on voit d'abord que l'union du 3e équivalent de magnésie ($\frac{1}{2}$ MgO) dans l'état amorphe dégagerait $+ 3^{Cal},7$, valeur beaucoup plus faible que pour les deux premiers $(+ 12,6 + 2)$: précisément, comme il arrive pour la soude à l'état dissous. Ceci explique pourquoi, d'après mes anciennes

expériences, le phosphate barytique précipité, au moyen de l'acide phosphorique étendu et d'une solution de baryte employée en excès (*Annales de Chimie*, 5e série, t. IX, p. 34), cède dans le premier moment, à l'eau qui le décompose, une certaine portion de base qui en abaisse la composition au-dessous de 3 équivalents ; sauf à en reprendre bientôt une dose supérieure à ce chiffre. La chaux se comporte d'une manière analogue avec l'acide phosphorique. Dans l'état cristallisé, le 3e équivalent de magnésie ($\frac{1}{2}$ MgO) dégagerait, au contraire, $+14^{Cal},4$, chiffre sensiblement égal à la chaleur dégagée par les deux premiers, soit $+13,6\times2$, dans leur union avec l'acide phosphorique.

De même, l'ammoniaque, en s'unissant au phosphate bimagnésien colloïdal, dégagerait d'abord, à la limite $+4^{Cal},1$; tandis que, en s'unissant au même phosphate cristallisé, elle dégage $+14^{Cal},6$, chiffre supérieur à la chaleur dégagée par la moyenne des équivalents de magnésie ($+13,6\times2$) et égal à la chaleur dégagée par le 1er équivalent de potasse ou de soude, combiné avec l'acide phosphorique libre.

On voit par là que l'ammoniaque, en agissant sur le phosphate trimagnésien, doit produire des effets thermiques très faibles et précisément de l'ordre de ceux qu'elle produit en agissant sur les sels magnésiens solubles. On voit en même temps que l'ammoniaque unie à la magnésie constitue vis-à-vis de l'acide phosphorique, comme vis-à-vis des acides sulfurique et chlorhydrique, une base complexe, comparable par son énergie à la potasse et à la soude elles-mêmes.

Le phosphate trimagnésien à l'état colloïdal peut être changé rapidement en phosphate ammoniaco-magnésien, par l'action de l'ammoniaque ; non pas tant parce que ce dernier phosphate à l'état colloïdal surpasse un peu le premier au point

de vue de la chaleur dégagée, mais surtout parce que le phosphate double passe plus vite que le phosphate simple à l'état cristallisé, avec un nouveau dégagement de chaleur.

On voit par là l'importance de l'ordre relatif dans le mélange des divers corps; car la formation plus ou moins rapide des sels, dans l'état colloïdal ou dans l'état cristallisé, en dépend.

Même à l'état cristallisé, le phosphate trimagnésien (1) est attaqué par l'ammoniaque avec dégagement de chaleur. En effet, ce phosphate étant préparé dans le calorimètre même, par l'action équivalente du chlorure de magnésium ($1\frac{1}{2}$ $MgCl^2$) sur le phosphate trisodique, si l'on ajoute

$$AzH^3 (1^{éq} = 2^{lit}) \text{ à } 10^o,$$

il se dégage

$$+ 0^{Cal},42;$$

chiffre qui n'est guère différent de la valeur calculée :

$$+ 41,9 - 41,5 = + 0,4.$$

Toutefois il est difficile de compléter ainsi l'action ; à moins de faire intervenir le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel donne lieu à un nouveau dégagement de chaleur égal à $+ 0,61$; ce qui fait en tout $+ 1$ Calorie, depuis le sel trimagnésien.

Ce dégagement de chaleur complémentaire résulte de la transformation du chlorhydrate d'ammoniaque en chlorure de magnésium, par la magnésie précédemment combinée dans le phosphate trimagnésien : le calcul et l'expérience concourent à le prouver. De là une énergie auxiliaire, qui active et complète la transformation.

On comprend par là le rôle du chlorhydrate d'ammoniaque dans la précipitation des sels magnésiens par le phosphate de

(1) Ou peut-être le sel double obtenu par la transformation de ce sel colloïdal.

soude. Mais ce rôle ne s'exerce que s'il y a 3 équivalents de base en présence d'une molécule d'acide phosphorique, l'acide complémentaire, chlorhydrique ou sulfurique, étant également neutralisé. En effet, j'ai vérifié que le phosphate bisodique précipité par le sulfate de magnésie, puis additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, ne donne naissance en dernier lieu qu'à un effet thermique très faible. C'est seulement par une addition ultérieure d'ammoniaque, ou de soude libre, que se produit le grand dégagement de chaleur qui répond au phosphate ammoniaco-magnésien.

On peut également expliquer la difficulté que l'on éprouve à déplacer l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien, par la chaux ou par la magnésie, à froid et même à 100°. La chaux, par exemple, tend à former d'abord du phosphate colloïdal tribasique, dont la chaleur de formation est bien moindre que celle du phosphate double. La magnésie également est surpassée par l'ammoniaque, même dans les sels cristallisés dont il s'agit. Il n'y a pas lieu, dès lors, à un déplacement direct et immédiat. Si celui-ci est possible à la rigueur et à la longue, c'est à la condition de faire intervenir l'état de dissociation, sensible surtout à chaud, mais alors même très faible, de tous les sels ammoniacaux, puis d'éliminer à mesure l'ammoniaque par volatilité, afin de permettre à l'état de dissociation de se reproduire. Cet état séparant quelque dose d'ammoniaque et de phosphate bibasique, la magnésie libre, en excès, reconstitue le phosphate bibasique, et les mêmes phénomènes, graduellement renouvelés, finissent par amener un déplacement total ; surtout si l'on part du phosphate colloïdal, au moment où il est reprécipité de la solution acide. Le mécanisme de ces effets est le même que j'ai développé plus haut, en parlant de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le phosphate de soude.

L'ensemble de ces observations thermochimiques jette un jour nouveau sur les conditions qu'il convient d'observer dans les dosages des phosphates, des sels magnésiens et de l'ammoniaque par analyse chimique, et il rattache ces conditions, jusqu'ici purement empiriques, à des notions générales de Mécanique moléculaire.

LIVRE II

RECHERCHES SUR LES VINS ET SUR LEUR BOUQUET

Introduction (1863).

Ces recherches comprennent les objets suivants :

Dosage des éthers contenus dans les vins, et étude sur leur formation dans les vins, eaux-de-vie et vinaigres ;

Examen des gaz dissous dans les vins ;

Action de l'oxygène sur les vins;

Essais pour en noter le bouquet ;

Étude sur l'acide tartrique.

J'ai fait un certain nombre d'observations sur la formation des éthers dans les vins et sur le bouquet des vins. Les résultats que je vais présenter sont relatifs à l'étude de ces actions lentes d'hydratation, de déshydratation et d'oxydation, qui jouent un si grand rôle dans l'économie des êtres vivants; et aussi ils déterminent nos connaissances sur certains changements éprouvés par les liquides alcooliques, dont l'usage est universel dans l'alimentation humaine.

La question du bouquet des vins est en effet l'une des plus compliquées parmi celles qui se rattachent à la chimie agricole. En général, on distingue dans le bouquet deux éléments, savoir: le goût vineux, commun à tous les vins, et la saveur spéciale et caractérisque de chaque vin.

Jusqu'ici, la plupart des chimistes ont attribué le bouquet à

la présence de petites quantités d'éthers formés par l'union de l'alcool ordinaire, amylique et autres, avec divers acides, tels que l'acide acétique et les corps de sa série. On a même signalé, en particulier, l'éther œnanthique comme la cause du goût vineux commun à tous les vins : des éthers spéciaux seraient la cause des saveurs caractéristiques de chaque vin. Mais ce sont là des notions un peu vagues, et à quelques égards incertaines.

La suite de mes recherches, sur les affinités et sur les lois générales de la formation des éthers, m'ayant conduit à m'occuper de cette même formation dans les vins et autres liqueurs alcooliques, j'ai réussi à préciser un certain nombre des points qui s'y rapportent, et j'ai été conduit sur d'autres à des opinions fort différentes de celles qui sont généralement répandues. Ce sont ces résultats que je vais essayer de résumer.

Mon étude est partagée en plusieurs parties, renfermées dans trois chapitres.

D'après mes expériences, le bouquet des vins paraît dû à deux groupes de composés distincts, savoir :

1° Des éthers, assujettis aux lois de l'hydratation et de la déshydratation, et dont l'existence est conforme aux idées reçues ;

2° Des principes oxydés, d'un ordre tout nouveau, comparables aux aldéhydes, assujettis aux lois de l'oxydation, et qui jouent un rôle capital dans la formation et les altérations des vins de nos climats.

Le premier chapitre, relatif aux éthers, traite des sujets suivants :

[1] Détermination de la quantité totale des éthers qui peuvent exister dans un vin ;

[2] Étude sur la formation de ces éthers et sur les conditions qui peuvent la modifier dans les liqueurs fermentées ;

[3] Application des principes posés précédemment, aux eaux-de-vie et aux vinaigres, c'est-à-dire aux produits dérivés du vin ;

[4] Proportion relative des éthers neutres et des éthers acides.

Le deuxième chapitre est consacré aux questions que voici :

[1] Gaz dissous dans les vins ;

[2] Action de l'oxygène sur les vins, et sur leur bouquet en particulier ;

[3] Essais pour isoler les principes dans lesquels réside le bouquet des vins.

Le troisième chapitre examine les changements lents que le vin éprouve pendant sa conservation.

Le chapitre suivant est consacré à l'acide tartrique et à son dosage.

CHAPITRE PREMIER

BOUQUET DES VINS. — ÉTHERS

PREMIÈRE PARTIE

Quantité totale des éthers contenus dans les vins.

§ 1er. — Lois de leur formation.

J'examinerai d'abord ce qui se passe dans une liqueur alcoolique maintenue à l'abri de toute cause d'altération étrangère à la formation des éthers, par exemple dans un vin ou liquide fermenté qui ne renferme plus ni sucre ultérieurement fermentescible, ni mycodermes, ni ferments, et qui est conservé dans un vase de verre scellé à la lampe, privé d'air d'une manière absolue.

Ceci posé, il résulte de mes expériences, publiées dans les *Annales de Physique et de Chimie* (1), que :

1° La formation des éthers s'effectue d'une manière nécessaire, par suite des actions réciproques qui se produisent directement entre les acides et les alcools. Ces actions sont aussi fatales et aussi régulières que les actions réciproques entre les acides et les bases; mais elles dépendent de données

(1) *Voir* Recherches sur les affinités : De la formation et de la décomposition des éthers, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, LXVI et LXVIII; années 1862 et 1863).

plus compliquées. Elles se distinguent surtout parce qu'elles sont subordonnées à l'influence du temps (1);

2° La formation des éthers a lieu, quelle que soit la quantité d'eau mise en présence (2);

3° Elle tend peu à peu vers un certain équilibre, qui peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs années (3);

4° Cet équilibre est indépendant de la température (4);

5° Il dépend des proportions relatives d'acide, d'alcool et d'eau mises en présence (5).

C'est cet état d'équilibre, tel qu'il doit se produire dans les liqueurs vineuses, qu'il s'agit de définir. A cet effet, je m'appuierai sur les deux principes suivants, établis par mes expériences :

(*a*) Étant donné un mélange d'alcool, d'acide et d'eau, dans lequel l'eau se trouve en grand excès, ce qui est le cas examiné, l'alcool supposé unique, ainsi que l'acide, *la quantité d'éther qui doit se former est sensiblement proportionnelle au poids total de l'acide* contenu dans la liqueur (6). Soit, par exemple, un mélange formé de 90 parties d'eau en poids, et de 10 parties d'alcool : si l'on y ajoute une certaine quantité d'acide, pas trop considérable, la huitième partie de cet acide se transformera peu à peu en éther. Cette proportion, un huitième, dépend du rapport qui existe entre l'alcool et l'eau, et change avec ledit rapport;

(*b*) *La quantité d'alcool qui entre en combinaison dépend*

(1) Recueil cité plus haut, t. LXVI, p. 1 (1862) et *passim; voir* encore t. LXVIII, p. 344 et suivantes.

(2) Même recueil, t. LXVIII, p. 299, 328, 333, 352; *voir* aussi *Pl. V, fig.* 5 et 9.

(3) Même recueil, t. LXVIII, p. 225, 345 et suivantes; t. LXVI, p. 11 et suivantes, et *Pl. I. fig.* 1.

(4) Même recueil, t. LXVIII, p. 234.

(5) Même recueil, t. LXVIII, p. 255 et 349; *Pl. V, fig.* 2, 3, 4, 5, etc.

(6) Même recueil, t. LXVIII, p. 327, 329, 334 et 354.

sensiblement du rapport entre la somme des équivalents des acides et la somme des équivalents des alcools. Elle est la même, qu'il s'agisse d'un système formé par un seul alcool et par un seul acide à fonction simple, ou par plusieurs alcools de la famille des acides gras, et plusieurs acides à fonction simple (1). C'est là un principe analogue à celui en vertu duquel la saturation des acides par les bases est déterminée uniquement par le rapport entre la somme des équivalents des acides et la somme des équivalents des bases ; avec cette différence que la quantité d'eau mise en présence n'intervient pas, en général, dans la saturation des acides par les bases, tandis qu'elle règle le coefficient de saturation des alcools par les acides. J'ai établi le principe dont il s'agit, en particulier sur des mélanges renfermant les acides acétique, succinique, tartrique, et les alcools ordinaire, amylique, glycérique, acides et alcools qui existent dans les liqueurs fermentées (2).

Il conduit à des valeurs très approchées de celles que fournit l'expérience. Mais il ne serait pas applicable aux alcools secondaires, tertiaires, et aux phénols, alcools, qui ne paraissent pas exister dans les liqueurs vineuses.

Les principes que je viens d'énoncer, les deux derniers spécialement, déterminent l'état d'équilibre dans toute liqueur vineuse renfermant des alcools de l'ordre précédent, des acides et de l'eau ; cette liqueur étant abandonnée à elle-même pendant un temps suffisant, et soustraite à toute cause de changement autre que la réaction des acides sur les alcools.

Examinons en effet comment on peut se servir de ces principes pour calculer soit l'état actuel d'une liqueur parvenue à l'état d'équilibre, soit l'état futur d'une liqueur dans laquelle aucune réaction ne s'est encore manifestée.

(1) Même recueil, t. LXVIII, p. 337 et suivantes, 344, 348.
(2) Même recueil, t. LXVIII, p. 340 et 344.

§ 2. — État d'une liqueur vineuse parvenue à l'équilibre d'éthérification.

Commençons par calculer la quantité d'éther existant dans une liqueur vineuse parvenue à l'état d'équilibre, ou, plus exactement, le poids de l'alcool combiné aux acides dans une semblable liqueur. Trois données suffisent, d'après ce qui précède, savoir : le poids de l'eau, le poids équivalent des alcools, et le poids équivalent des acides libres. Ces trois données peuvent être obtenues facilement :

1° On détermine le *poids total de l'eau* par les méthodes connues applicables aux vins ;

2° On cherche ensuite le poids des alcools contenus dans la liqueur. Dans le cas des vins et liqueurs fermentées analogues, on peut se borner à l'alcool ordinaire et à la glycérine ; voire même négliger cette dernière, sans erreur sensible sur le résultat.

Si l'on se borne ainsi à un seul alcool, son poids absolu est nécessairement proportionnel à son poids moléculaire. Mais si l'on tenait compte de plusieurs alcools, il faudrait diviser le poids absolu de chacun d'eux par son poids moléculaire, et faire la somme des quotients : la somme serait proportionnelle au *poids moléculaire total des alcools*, c'est-à-dire à la donnée qui nous est nécessaire pour calculer l'équilibre ;

3° On détermine enfin le titre acide de la liqueur, au moyen d'une solution alcaline normale. L'eau de chaux et l'eau de baryte sont les solutions que je préfère. On apprécie la limite soit d'après un terme du virage des matières colorantes convenablement choisi, soit par le procédé de la touche d'une goutte sur du papier de tournesol sensible : méthode un peu lente, mais qui réussit très bien. Ce titre acide représente précisément la troisième donnée qui nous est nécessaire, car

il est proportionnel au *poids équivalent total des acides*, indépendamment de leur nature individuelle.

Ceci posé, nous avons obtenu le poids équivalent de l'eau, le poids moléculaire total des alcools, le poids équivalent total des acides : ce sont les rapports entre ces trois quantités qui déterminent l'équilibre. Je pourrais maintenant m'en référer aux tableaux et aux courbes consignés dans la quatrième partie de mon Mémoire sur les affinités. On trouve en effet (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII), soit dans les tableaux XLVIII, XLIX (1 acide + 1 alcool + $n\,H^2O^2$); LVIII à LXXIII (1 acide + n alcool + $p\,H^2O^2$; 1 alcool + n acide + $p\,H^2O^2$), et surtout LXXIV à LXXVIII; soit dans les courbes de la *Pl. V*, *fig.* 5, 7 et surtout *fig.* 9 et 10, toutes les données nécessaires pour résoudre les problèmes d'éthérification relatifs aux liqueurs vineuses. Mais j'ai réussi à déduire de ces tableaux multiples un tableau plus simple, spécialement applicable aux liqueurs vineuses : il suffit d'admettre que le poids de l'alcool ne s'élève pas au dessus de 25 p. 100, et que le poids des acides demeure notablement inférieur à celui de l'alcool. Dans ces conditions, toutes les expériences citées plus haut peuvent être résumées par le tableau ci-dessous, ou par la formule empirique qui le suit. Commençons par le tableau :

TABLEAU I. — *Éthérification dans une liqueur parvenue à l'état d'équilibre.*

COMPOSITION DE LA LIQUEUR. Alcool + eau = 100.		COEFFICIENT D'ÉTHÉRIFICATION.	
Eau.	Alcool.	Alcool équivalent à l'acide total actuellement libre dans la liqueur = 100.	Poids proportionnel de l'alcool uni aux acides dans les éthers que renferme ladite liqueur.
95	5	100	8,5
90	10	100	14,5
85	15	100	20,5
80	20	100	26,0
75	25	100	32,0 environ

Quelques détails sont nécessaires pour préciser la signification de ce tableau. Il se compose de deux parties, chacune divisée en deux colonnes.

La première partie (composition de la liqueur) indique le rapport de poids entre l'alcool et l'eau, faisant abstraction des autres principes contenus dans la liqueur. Il faut remarquer que les chiffres de la deuxième colonne ne représentent pas des degrés alcoométriques ordinaires; ils en diffèrent parce que ces chiffres représentent des rapports de poids, tandis que les degrés alcoométriques représentent des rapports de volumes; de plus les degrés alcoométriques s'appliquent à la liqueur totale, tandis que les chiffres ci-dessus s'appliquent à l'eau et à l'alcool seulement.

La seconde partie du tableau (coefficient d'éthérification) exprime le rapport qui existe entre le poids de l'alcool équivalent aux acides actuellement libres dans une liqueur parvenue à l'état d'équilibre, et le poids de l'alcool combiné aux acides dans les éthers que renferme la liqueur susdite. Le poids de l'alcool équivalent aux acides libres se calcule aisément, car il est proportionnel au titre acidimétrique de la liqueur. Ce poids étant connu, on le prend pour unité, et le poids de l'alcool, uni aux acides dans les éthers, lui est proportionnel; les coefficients de proportionnalité sont donnés par la quatrième colonne. Ils varient suivant le rapport entre l'alcool et l'eau ; mais ils sont sensiblement indépendants du poids absolu des acides, du moins tant que la proportion de l'alcool ne s'approche pas de 25 p. 100.

Indiquons par un exemple comment on peut se servir de ce tableau.

Soit une liqueur renfermant sur 100 grammes : 9 grammes d'alcool, 81 grammes d'eau et 10 grammes de substances étrangères, connues ou non ; supposons encore que le titre

acide de cette liqueur équivalle à un gramme d'acide sulfurique (SO^4H^2); enfin, admettons que la liqueur ait été conservée depuis plusieurs années, et soit parvenue à l'état d'équilibre. Ceci posé :

1° Le rapport entre l'eau et l'alcool est celui de 81 à 9, c'est-à-dire, en rapportant la somme de ces deux poids au nombre 100, celui de 90 à 10. Vis-à-vis de ce rapport, nous trouvons dans le tableau un coefficient d'éthérification exprimé par le chiffre 14,5. Pour nous servir de ce coefficient, il suffit de remarquer que 1 gramme d'acide sulfurique équivaut à 0gr,94 d'alcool, comme on le calcule d'après le rapport des équivalents

$$\frac{1}{2}(SO^4H^2 = 49 : (C^2H^6O = 46).$$

Il faut donc prendre les 14,5 centièmes du poids 0,94, ce qui donne 0gr,13 pour le poids de l'alcool combiné aux acides dans les éthers. En définitive, 100 grammes de liqueur renferment donc 9 grammes d'alcool libre et 0gr,13 d'alcool combiné. Ce sont là des chiffres précis.

Au lieu de recourir au tableau ci-dessus, on peut se borner à la formule empirique suivante, qui en résume les résultats :

$$y = 1,17A + 2,8. \tag{1}$$

A représente ici le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'alcool et de l'eau (A répond aux chiffres de la deuxième colonne du tableau).

y représente le coefficient d'éthérification actuelle, c'est-à-dire le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool actuellement combiné sous forme d'éther, et celui de l'alcool équivalent à l'acide libre (y répond aux chiffres de la quatrième colonne du tableau).

Cette formule est applicable tant que les liqueurs ne renferment pas plus de 20 à 25 p. 100 (en poids) d'alcool. Or y étant connu, il est facile de calculer, comme ci-dessus, le poids absolu de l'alcool combiné. La formule montre que, dans un vin contenant 16 centièmes d'alcool, et conservé depuis plusieurs années, la quantité des acides éthérifiés est le septième de celle des acides libres ; dans un vin contenant 20 p. 100 d'alcool, la proportion est du quart, etc.

Appliquons cette formule à un exemple réel.

Soit le vin de Formichon (Beaujolais) 1858. Ce vin est assez vieux pour que la formation des éthers puisse être regardée comme à peu près terminée. Il est donc permis d'appliquer les formules relatives à l'état d'équilibre. Dans ce vin, le rapport en poids de l'alcool à l'eau a été trouvé celui de 11 à 89. On a dès lors :

$$A = \frac{11}{89 + 11} \times 100 = 11,$$

$$y = 1,17 \times 11 + 2,8 = 15,7 \text{ (coefficient d'éthérification).}$$

Pour appliquer ce coefficient, il faut connaître le titre acide.

Or, le titre acide du vin de Fermichon a été trouvé équivalent pour 100 grammes du vin à 0,483 d'acide sulfurique (SO^3, H^2O), c'est-à-dire à 0,45 d'alcool ordinaire (C^2H^6O).

L'alcool combiné sera donc égal à

$$\frac{0,45 \times 15,7}{100} = 0^{gr},071$$

pour 100 grammes de vin, ou pour 1 litre (1), à $0^{gr},71$. L'acide combiné à ce poids d'alcool et neutralisé par lui équivaut à $0^{gr},076$ de SO^3, H^2O par 100 grammes de vin, ou à

(1) En identifiant le litre de vin avec le kilogramme, ce qui est permis dans des approximations de ce genre.

$0^{gr},76$ d'acide sulfurique par litre. Le rapport entre l'acide neutralisé dans les combinaisons éthérées et l'acide libre actuellement, est donc celui de

$$76:483 = \frac{16}{100} \text{ environ.}$$

Tel est le résultat du calcul, fondé sur les lois générales de l'éthérification. Je l'ai contrôlé par une expérience directe.

A cet effet, j'ai d'abord constaté que 50 centimètres cubes du vin ci-dessus exigent pour être saturés $32^{cc},5$ d'eau de baryte normale; puis j'ai introduit dans un matras, dont le col était étranglé à l'avance, 50 centimètres cubes de même vin et 20 centimètres cubes d'eau de baryte; j'ai lavé le col avec un peu d'eau distillée; j'ai scellé le vase et je l'ai chauffé à 100 degrés pendant deux jours. Au bout de ce temps j'ai trouvé que la quantité totale de baryte neutralisée s'élevait à $38^{cc},6$. Il y avait donc eu $6^{cc},1$ de baryte neutralisée, par suite de la réaction opérée à 100 degrés.

Cette réaction est due principalement à la destruction des éthers, bien que le vin renferme divers autres principes altérables par les alcalis, à la température de 100 degrés. Mais la proportion de ces derniers, dans un vin qui ne contient plus de sucre (1), est assez faible pour qu'il soit permis d'attribuer à la décomposition des éthers la plus grande partie de la saturation.

En fait, nous trouvons entre l'acide libre et l'acide combiné le rapport 31 : 325, c'est-à-dire 19 : 100. Or c'est le rapport 16 : 100 qui était indiqué par la formule. C'est un contrôle aussi rapproché qu'on peut l'espérer, dans des liqueurs et dans des expériences de cette nature.

(1) Si, au contraire, le vin renfermait du sucre inaltéré, la méthode cesserait d'être applicable, en raison de la destruction du sucre par l'alcali, et de la saturation résultante.

§ 3. — État futur d'une liqueur dans laquelle aucune réaction n'a eu lieu.

Je viens d'exposer comment on peut calculer l'état actuel d'une liqueur parvenue à l'état d'équilibre ; j'ai insisté sur ce calcul qui représente des phénomènes réalisables dans l'étude des liqueurs vineuses ; je vais examiner le cas limite opposé à celui-là, c'est-à-dire un liquide dans lequel les acides et les alcools n'ont encore exercé aucune réaction. Disons tout d'abord que ce cas est purement idéal, puisque dans une liqueur fermentée l'alcool prend naissance, et par conséquent réagit successivement. Mais il est nécessaire de définir cet état initial théorique, pour arriver à l'intelligence complète des phénomènes.

Admettons connues les trois données suivantes : poids de l'eau, poids de l'alcool, poids équivalent des acides.

Le tableau ci-dessous, déduit de mes expériences, et qui n'est au fond que le précédent transformé, indique quel équilibre se produira à la longue dans un système de cette nature. La première partie renferme en deux colonnes les proportions d'eau et d'alcool, rapportées à une somme égale à 100 ; la deuxième partie indique la proportion d'alcool destinée à entrer en combinaison, la proportion qui dépend du poids de l'acide total contenu dans la liqueur.

TABLEAU II. — *Éthérification dans une liqueur dans laquelle aucune réaction ne s'est exercée.*

COMPOSITION DE LA LIQUEUR. Alcool + eau = 100.		ÉQUILIBRE D'ÉTHÉRIFICATION.	
Eau.	Alcool.	Alcool équivalent à l'acide total actuellement libre dans la liqueur = 100.	Poids proportionnel de l'alcool qui doit se combiner aux acides pour former des éthers.
95	5	100	8,0
90	10	100	12,5
85	15	100	17,0
80	20	100	21,1

A ce tableau on peut substituer la formule :

$$(2) \qquad z = 0{,}9B + 3{,}5,$$

dans laquelle B exprime le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool et la somme des poids de l'eau et de l'alcool;

z exprime le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool destiné à entrer en combinaison et le poids de l'alcool équivalent à l'acide total contenu dans la liqueur. D'après cette formule, dans un vin contenant 10 centièmes d'alcool, la quantité des acides qui s'éthérifieront à la longue est le huitième de la quantité totale; dans un vin à 20 p. 100 d'alcool, la proportion est environ du cinquième, etc.

Les tableaux I et II représentent deux limites entre lesquelles se trouve compris l'état de toutes les liqueurs vineuses et autres, dans lesquelles la réaction des acides sur les alcools a commencé à s'accomplir, sans être encore terminée.

Ces états intermédiaires ne peuvent guère être définis à l'avance avec une précision absolue, parce que leur succession dépend de causes trop nombreuses, trop compliquées, enfin trop peu connues dans leurs effets. Cependant, en se fondant sur mes expériences, on peut établir, dès à présent, d'une part, quelle serait la marche générale des phénomènes de l'éthérification, s'ils étaient dégagés de toute influence perturbatrice, et, d'autre part, quel serait l'effet de chaque action pertubatrice, si elle agissait isolément : le phénomène naturel doit être la résultante des ces diverses actions, tant régulières que perturbatrices, composées les unes avec les autres. C'est à ce point de vue que nous allons nous placer maintenant.

DEUXIÈME PARTIE

Comment les éthers se forment dans les vins et liqueurs fermentées.

La succession des phénomènes d'éthérification dans les liqueurs fermentées dépend d'abord de la composition initiale des liqueurs, à partir du moment où la fermentation est terminée; elle est modifiée ensuite par les changements divers, étrangers à la réaction normale des acides sur les alcools, que ces liqueurs peuvent éprouver dans le cours de leur conservation.

§ 1er. — Effets qui résultent de la composition initiale.

Examinons quels effets dérivent de la composition initiale, et supposons, pour mieux analyser ces effets, que la liqueur renferme tout d'abord les proportions d'acide et d'eau qu'elle contiendra plus tard, lorsque la fermentation sera terminée.

Les acides se combineront lentement avec les alcools, en tendant peu à peu vers la limite définie précédemment.

La marche graduelle de cette combinaison est facile à apprécier. En effet, l'expérience prouve que, dans une liqueur diluée, la vitesse de la combinaison devient, au bout d'un certain temps, et demeure ensuite comparable à ce qu'elle serait dans un système formé uniquement d'acide et d'alcool (1).

Or, l'état consécutif ainsi connu est le seul dont nous ayons réellement à nous préoccuper, puisque, au début, la composition de la liqueur varie sans cesse, tant que la fermentation n'est pas terminée.

(1) Recueil cité plus haut, t. LXVI, p. 102, 103, 104.

Rappelons, pour préciser les idées, qu'en opérant à la température ordinaire, sur l'alcool et sur l'acide acétique, à équivalents égaux, les deux tiers de la quantité d'éther possible sont formés au bout de cinq à six mois, les cinq sixièmes au bout d'un an (1). Deux années n'ont pas suffi pour épuiser la réaction ; cependant elle est alors bien près de son terme, les quinze seizièmes de la quantité d'éther possible se trouvant réalisés.

Avec les acides polybasiques, tels que ceux qui dominent dans le vin (acides succinique, malique, tartrique), la combinaison est un peu plus rapide (2).

Ajoutons enfin que la chaleur accélère la formation des éthers; le froid la ralentit (3); mais la limite demeure toujours sensiblement la même (4).

Ces indications peuvent donner une idée, sinon des phénomènes qui se passent précisément et qui dépendent de la composition individuelle de chaque liqueur, mais au moins de la marche générale de l'éthérification. On voit que, d'après ces données, l'acidité du vin doit aller en diminuant, de telle sorte que les vins ordinaires, en deux ou trois ans, perdent de un huitième à un sixième de leur acidité, suivant leur richesse en alcool, par le seul fait de la formation des éthers. Le poids absolu de l'alcool éthérifié dans ces mêmes vins peut être regardé comme compris en général entre $0^{gr},5$ et $0^{gr},8$.

§ 2. — Influences perturbatrices en général.

J'ai raisonné jusqu'ici en admettant que les proportions relatives d'alcool, d'acide et d'eau, ne changent pas dans les

(1) Recueil cité plus haut, t. LXVI, p. 23.
(2) Même recueil, t. LXVI, p. 73.
(3) Même recueil, t. LXVI, p. 116.
(4) Même recueil, t. LXVIII, p. 234.

liqueurs pendant tout le cours de leur conservation, ou plutôt n'éprouvent d'autre changement que celui qui résulte de la formation normale des éthers. C'est le phénomène envisagé dans toute sa simplicité, indépendamment des causes perturbatrices; il répond d'ailleurs sensiblement à l'état réel d'un vin qui, après la fermentation terminée, serait enfermé dans un vase scellé à la lampe, et exempt d'oxygène et de germes mycodermiques. Dans ce vin, l'éthérification poursuivrait son cours et arriverait à l'équilibre, conformément aux indications de la théorie. Mais ce cas est étranger à la pratique. Un tel liquide, d'ailleurs, aurait subi, comme les autres, l'influence des causes perturbatrices initiales, dont l'action est inévitable dans le cours de la fermentation; il aurait été soustrait seulement à l'influence des causes perturbatrices consécutives. C'est l'ensemble de ces causes perturbatrices dont il faut nous occuper maintenant : nous les envisagerons exclusivement au point de vue de la formation des éthers.

En général, les causes perturbatrices agissent en accroissant ou en diminuant la quantité des alcools ou celle des acides. Leur influence peut être résumée en deux mots : toutes les fois que l'alcool ou l'acide augmente, la proportion d'éther tend à augmenter, en vertu d'une réaction lente qui s'établit aussitôt; toutes les fois que l'alcool ou l'acide diminue, la quantité d'éther, soit possible, soit effective, diminue.

Entrons dans une discussion plus détaillée, afin de préciser les idées, et énumérons les influences perturbatrices qui nous ont paru les plus essentielles. Ces indications ne paraîtront peut-être pas sans intérêt, au point de vue de la conservation des vins et liqueurs fermentées. Quoique les influences perturbatrices soient en nombre illimité, puisqu'elles varient

avec les conditions infiniment diverses que l'on peut introduire, je pense qu'on peut les comprendre pour la plupart dans les trois groupes suivants :

1. Influences qui tendent surtout à faire varier la proportion d'alcool;

2. Influences qui tendent surtout à faire varier la proportion d'acide;

3. Influences qui agissent directement sur les éthers eux-mêmes. Ces dernières, quoique comprises indirectement dans les deux groupes précédents, m'ont paru mériter un examen spécial.

Voici l'énumération des influences que je vais essayer de discuter :

1. *Influences qui tendent surtout à faire varier l'alcool.*

1° Développement graduel de l'alcool, par le fait de la fermentation normale ;

2° Sucrage ;

3° Dédoublement lent des glucosides naturels;

4° Addition d'alcool:

5° Endosmose ;

6° Évaporation;

7° Oxydation;

8° Congélation.

2. *Influences qui tendent surtout à faire varier les acides.*

1° Fermentations ;

2° Dédoublement des amides et des glucosides;

3° Oxydation ;

4° Séparation de la crème de tartre;

5° Addition du tartrate neutre de potasse.

3. *Influences qui agissent plus spécialement sur la proportion des éthers.*

1° Fermentations spéciales, capables de déterminer la décomposition ou la production des éthers ;

2° Addition d'un éther neutre ou acide.

Dans tous les cas j'envisagerai chacune des influences perturbatrices comme agissant seule et indépendamment de toutes les autres, pour en mieux analyser les effets.

§ 3. — Influences qui tendent surtout à faire varier l'alcool.

1° *Fermentation normale.*

L'alcool ne préexiste pas dans la liqueur fermentée, mais il résulte de la transformation des sucres ; au contraire, les acides préexistent en grande partie ; l'acidité totale d'un vin, par exemple, n'éprouve pas de très grands changements par le fait de la fermentation. Pour analyser les effets d'éthérification, nous envisagerons séparément ceux qui résultent de la variation de l'alcool. Cette variation a lieu suivant deux phases bien distinctes.

Au début, une première fermentation s'établit et se termine dans l'espace de quelques jours. C'est dans cette période que la majeure partie de l'alcool prend naissance. L'alcool, mis en contact avec les acides, va donc sans cesse en augmentant jusqu'à un certain terme; pour traiter la formation des éthers avec toute rigueur, il faudrait envisager séparément les actions qui résultent des quantités d'alcool successivement ajoutées dans la liqueur. Mais cette rigueur est inutile, parce que, même en supposant au début la quantité totale de l'alcool qui existe à la fin, la proportion des éthers qui peuvent

prendre naissance en quelques jours, dans une liqueur diluée, est très faible, comme l'ont prouvé des expériences directes. A côté de ces expériences, faites à la température ordinaire, je crois utile d'en rappeler d'autres, faites à 100 degrés, et qui ont été exécutées d'une manière comparative (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 103). Elles conduisent à une conclusion semblable. En effet, quatre heures de contact à 100 degrés produisent sur un mélange d'acide acétique et d'alcool, à équivalents égaux, l'éthérification des 26 centièmes de l'acide. Il faudrait un mois pour produire le même effet à la température ordinaire. Or, si l'on ajoute audit mélange une quantité d'eau représentée par $9\frac{1}{2}$ H^2O, la proportion d'acide éthérifié dans le même temps, c'est-à-dire dans l'espace de quatre heures à 100 degrés, s'abaisse de 26 centièmes à 1,4 centième. Ces nombres prouvent combien l'éthérification est lente au début dans une liqueur diluée. Il est donc permis d'admettre que la première phase de la fermentation est trop courte pour que les éthers puissent se former en quantité notable, à moins d'actions spécifiques encore inconnues.

Cette première phase étant terminée, l'action des acides sur les alcools s'exerce normalement pendant la période de repos consécutive, c'est-à-dire qu'elle paraît s'accélérer d'abord, jusqu'à devenir comparable à ce qu'elle serait dans un mélange d'acide et d'alcool, sans eau additionnelle (1); puis elle se ralentit, en continuant à suivre une loi analogue.

Les choses durent ainsi, jusqu'au moment où intervient, quelques mois après, la fermentation secondaire. Quand cette dernière se produit, on peut admettre, d'après les expériences citées dans le tome LXVI des *Annales*, que la moitié environ

(1) Voir les expériences citées plus haut.

des éthers possibles a pris naissance : l'action éthérifiante est déjà très ralentie.

La fermentation vient alors accroître la proportion de l'alcool, ce qui élève la limite d'éthérification : il doit en résulter une légère accélération dans la combinaison. Toutefois, ces variations ne sauraient être regardées comme très prononcées.

Je ne parle pas ici, bien entendu, de l'affinité possible des nouveaux alcools qui peuvent prendre alors naissance et des échanges auxquels ils donnent lieu en réagissant sur les éthers déjà formés. Pour le moment je m'occupe seulement des limites d'éthérification et de la marche générale du phénomène.

En somme, les phénomènes réels de l'éthérification, tels qu'ils se produisent dans les conditions de la fermentation alcoolique, ne doivent pas différer beaucoup de ce qu'ils sont dans un mélange d'eau, d'alcool et d'acide, fait tout d'abord dans les mêmes proportions que la liqueur vineuse définitive.

2° *Sucrage.*

C'est ici le lieu d'indiquer quels effets résultent de l'addition du sucre à une liqueur en fermentation. Le sucre, on le sait, est destiné à former de l'alcool.

Si l'addition du sucre a été faite dès le début, nous rentrons dans les conditions de la fermentation normale, avec cette différence que l'éthérification s'opère dans une liqueur plus alcoolique qu'elle ne le serait sans l'addition du sucre ; en revanche, la liqueur est généralement devenue moins acide.

En effet, à chaque partie de sucre contenue dans le jus du raisin, répond un vingt-cinquième à un trentième environ de

son poids d'acide préexistant ; tandis que chaque partie du sucre additionnel produit seulement un trois centième de son poids d'acide, par le fait de sa fermentation. Examinons les effets correspondants. Soit une liqueur destinée à fournir par la fermentation un litre de liquide contenant 5 grammes d'acide; supposons que l'on ajoute à cette liqueur 80 grammes de sucre de canne, sans y ajouter d'eau en même temps : tout autre poids de sucre donnerait lieu aux mêmes raisonnements. Ces 80 grammes accroissent de 50 centimètres cubes le volume de la liqueur : ils produisent par leur fermentation environ 40 grammes d'alcool, représentant également 50 centimètres cubes, à peu de chose près; en même temps, $0^{gr},250$ d'acide succinique et autres prennent naissance. Au lieu de 1000 centimètres renfermant 5 grammes d'acide (liqueur primitive), nous obtenons 1050 centimètres cubes renfermant $5^{gr},25$ d'acide (liqueur fermentée) : l'acidité des deux liqueurs est, comme on voit, exactement la même. Or c'est là un cas limite que j'ai choisi à dessein. Non seulement la plupart des liqueurs vineuses renferment plus de 5 grammes d'acide par litre, mais en outre l'addition du sucre est d'ordinaire accompagnée par une addition d'eau. Ces deux circonstances, la dernière surtout, tendent à diminuer l'acidité totale de la liqueur.

Voici maintenant quels effets résultent du sucrage, au point de vue de l'éthérification :

1° La liqueur obtenue est plus alcoolique : donc la proportion relative des acides qui s'éthérifieront sera plus considérable;

2° Au contraire, le poids absolu des éthers formés ne sera pas nécessairement accru, puisque les acides sont moins abondants : ce poids pourra même, par suite d'un effet de compensation, se trouver diminué;

3° Enfin la nature des éthers ne sera pas la même, si les acides sont différents ; mais nous ne traitons pas ce dernier point pour le moment.

Si l'addition du sucre a lieu après coup et consécutivement à la première phase de la fermentation, alors la perturbation est plus grande. Admettons que cette nouvelle quantité de sucre fermente à son tour complètement : ceci augmente en peu de temps et notablement la proportion de l'alcool, tandis que celle des acides éprouve, en général, une diminution relative, d'ailleurs beaucoup moins prononcée. De là :

1° Un déplacement brusque de la limite d'éthérification qui s'élève ;

2° Une accélération imprimée à la combinaison qui se ralentissait.

Mais bientôt l'éthérification reprend son cours normal et tend avec sa régularité ordinaire vers le nouveau terme qui lui est assigné.

3° *Dédoublement des glucosides naturels.*

Le jus du raisin ne renferme pas seulement des sucres libres, mais il contient aussi des sucres combinés, sous forme d'acides glucosotartrique, glucosomalique, etc. Si les sucres libres fermentent directement sous l'influence de la levure, il n'en est pas de même des glucosides. Le sucre contenu dans ces derniers ne peut fermenter qu'à condition d'avoir éprouvé d'abord un dédoublement. Or, ce dédoublement, et c'est là un fait remarquable, se produit peu à peu dans les liqueurs vineuses, par le seul fait de la destruction des sucres, et indépendamment de l'influence directe des ferments.

En effet, dans le jus du raisin, entre les sucres qui jouent le rôle d'alcools, les acides qui tendent à s'y combiner, et

l'eau qui tend à dissocier de telles combinaisons, il se produit un certain équilibre; c'est en vertu de cet équilibre que les glucosides subsistent.

Mais les sucres étant détruits par la fermentation, cet équilibre est troublé : les glucosides vont se dédoubler peu à peu sous l'influence de l'eau, jusqu'à ce qu'il se soit produit un nouvel équilibre, en vertu duquel on obtiendra, d'une part, des acides et des glucoses, d'autre part une petite quantité des glucosides primitifs encore subsistants.

Les glucoses ainsi régénérés vont fermenter à leur tour, ce qui entraînera, par un effet secondaire, une nouvelle décomposition des glucosides subsistants ; et ainsi de suite, jusqu'à ce que cette lente série d'actions consécutives ait amené la destruction complète des glucosides.

Cette destruction lente est sans doute l'une des causes qui maintiennent si longtemps dans le vin de petites quantités de principes sucrés, et qui prolongent si longtemps son état de fermentation alcoolique.

En ce qui touche la formation des éthers, les phénomènes qui viennent d'être décrits tendent à accroître à la fois et peu à peu la proportion des alcools et celle des acides, ce qui élève la limite d'éthérification et ce qui accélère la formation des éthers. Ces deux effets, quoique incontestables, seront d'autant moins prononcés que la proportion des glucosides primitifs sera plus faible.

4° Addition d'alcool.

Si à un vin déjà fait on ajoute de l'alcool, cette addition influe nécessairement sur la formation des éthers. Elle élève la limite d'éthérification. Par suite, la réaction recommence, si elle était arrivée à son terme, ou tout au moins elle s'accélère, si elle n'était pas encore complète.

5° *Endosmose.*

Dans les tonneaux et dans les vases destinés à conserver le vin, s'opèrent divers phénomènes d'endosmose, en vertu desquels une certaine quantité d'eau et d'alcool passe dans l'atmosphère : ce sont là des effets bien connus, et qui obligent à remplir les pièces de temps à autre. Or, cette endosmose paraît avoir pour effet de diminuer la quantité de l'eau dans une proportion plus forte que celle de l'alcool. De là une mutation dans la composition du vin, mutation qui tend à augmenter la quantité relative de l'alcool comparée à celle de l'eau. Par suite, la limite d'éthérification s'élève.

En vertu de cette réaction, la formation des éthers ne s'arrête jamais dans du vin conservé en tonneaux, parce que la composition du liquide éprouve un continuel changement.

Ce changement porte d'ailleurs non seulement sur le rapport entre l'eau et l'alcool, que nous envisageons surtout, mais aussi sur le rapport entre l'alcool et les acides, puisque l'alcool s'échappe aussi des tonneaux, quoique en moindre quantité relative que l'eau ; tandis que la majeure partie des acides du vin, n'étant pas volatils, n'éprouvent pas ce genre de déperdition. Ce second phénomène tend à produire un effet inverse du premier et à abaisser la limite d'éthérification ; mais son influence paraît être bien plus faible et incapable de compenser l'élévation de cette même limite produite par la cause opposée.

Enfin la déperdition des acides volatils et des éthers volatils, produite par l'endosmose qui s'opère entre leurs vapeurs et l'atmosphère, constitue une nouvelle cause d'altération, mais probablement négligeable.

6° *Évaporation.*

Toutes les fois que le vin est soutiré ou transvasé, il éprouve une certaine évaporation, qui porte surtout sur l'alcool, et tend à diminuer celui-ci, à l'exclusion des acides et même de l'eau, beaucoup moins volatile. Ceci abaisse la limite d'éthérification.

Si l'on opère sur un vin déjà fait et où les réactions de ce genre sont terminées sensiblement, il pourra même arriver que les éthers déjà formés entrent dans une décomposition lente, parce que l'alcool ne se trouvera plus en proportion suffisante pour en assurer la stabilité.

Signalons encore l'évaporation possible des éthers et des acides volatils qui existent dans le vin, comme une autre cause perturbatrice. Ce sont là des considérations toutes pareilles à celles qui viennent d'être développées à l'occasion de l'endosmose.

7° *Oxydation.*

L'action de l'oxygène sur les vins est une cause perturbatrice très importante. Sans l'examiner ici dans toute son étendue, il suffira de dire, en ce qui touche la formation des éthers, que l'oxydation peut :

1° Diminuer la quantité d'alcool, ce qui abaisse la limite ;

2° Augmenter la quantité d'acide, ce qui élève la limite, sans qu'il y ait compensation exacte entre ce résultat et le précédent.

En effet, si l'on remplace ainsi une petite quantité d'alcool par une quantité équivalente d'acide, dans une liqueur vineuse où l'alcool prédomine sur l'acide, la limite, c'est-à-dire la quantité d'éther possible, sera accrue. C'est ce qui résulte des faits cités dans mon Mémoire (*Annales de Chimie*

et de Physique, 3e série, t. LXVIII, p. 313). Plus la liqueur est étendue, plus la variation de la limite est considérable.

Citons des nombres : soit une liqueur formée de

1 équivalent acide + 3 équivalents alcool + 49 H^2O,

La proportion de l'acide éthérifié s'élève aux 16 centièmes d'un équivalent. Si maintenant dans cette liqueur 2 équivalents d'alcool sont remplacés par 2 équivalents d'acide, ce qui fournit le système : 3 équivalents acide + 1 équivalent alcool + 49 H^2O^2,

La proportion de l'acide éthérifié s'élèvera aux 24 centièmes d'un équivalent.

Les phénomènes d'oxydation, et par conséquent leur influence sur l'éthérification, ont lieu de deux manières bien distinctes, selon qu'ils résultent de l'action directe de l'air, ou qu'ils sont activés par un ferment.

L'action directe de l'air ne s'exerce guère sur l'alcool lui-même, et n'apporte que des variations insignifiantes dans l'acidité, et par conséquent dans la proportion des éthers, quoiqu'elle ait une influence énorme sur le bouquet.

Au contraire, si l'oxydation est activée sous l'influence des ferments et des mycodermes, l'alcool se change plus ou moins complètement en acide acétique. Dans cette circonstance, les éthers contenus dans la liqueur éprouveront diverses variations sur lesquelles je reviendrai plus loin : finalement ils devront tendre à se décomposer peu à peu, par l'influence de l'eau, dès qu'aura disparu l'alcool nécessaire à leur équilibre. A ces effets il faudrait peut-être ajouter encore certaines actions que les ferments exercent directement sur les éthers. Mais ces divers phénomènes sont étrangers au vin proprement dit, tant qu'il ne subit point d'altération profonde.

8° *Congélation.*

Les changements que la pratique de la congélation apporte à la composition du vin ne sauraient être négligés dans la formation des éthers. S'il est vrai que la congélation tend à enrichir en alcool le vin que l'on décante sur la partie gelée, il en résultera pour ce vin une élévation de la limite de l'éthérification. Par suite, la formation des éthers reprendra, si elle était arrivée à son terme ; tout au moins elle s'accélérera, si elle n'y était pas encore parvenue. C'est donc là une cause qui tend à accroître la proportion des éthers ; mais pour l'apprécier il faudrait la définir plus complètement au point de vue de la proportion de l'alcool et au point de vue de la proportion des acides.

§ 4. — **Influences qui tendent surtout à faire varier les acides.**

1° *Fermentations.*

Certains acides peuvent apparaître ou s'accroître, par le fait des fermentations diverses auxquelles les liqueurs vineuses sont exposées. Énumérons d'abord ces acides avant d'en examiner l'influence.

I. Commençons par la fermentation normale. On y observe :

1° L'acide succinique, signalé par MM. Schmidt et Pasteur ;

2° L'acide acétique et ses homologues ;

3° Enfin l'acide lactique, dont l'existence est moins certaine.

Parmi ces acides, le principal est l'acide succinique : cet acide existe dans le vin en proportion plus grande que dans une solution de sucre fermenté. Peut-être l'excédent est-il dû à une réduction des acides tartrique et malique, contenus dans

le jus du raisin : on sait que ces acides diffèrent de l'acide succinique seulement par un excès d'oxygène.

Malgré l'apparition de ces nouveaux acides, il n'est pas prouvé que l'acidité du vin soit plus grande que celle du jus sucré dont il dérive : les quelques essais que j'ai faits me porteraient même à croire le contraire. Dans cette comparaison, il est bien entendu qu'il faut tenir compte de la variation survenue dans le volume et dans la composition relative des liqueurs, par suite de la destruction des sucres, de l'apparition de l'alcool et de l'élimination de l'acide carbonique. C'est pourquoi, pour étudier l'éthérification dans les vins, il est nécessaire de prendre comme base des calculs, non l'acidité du jus primitif, mais celle de la liqueur vineuse produite par la fermentation normale. Il est inutile d'insister sur ce point ; mais il en est un autre qui mérite attention.

Il s'agit de l'acide carbonique. On pourra s'étonner, en effet, de voir l'acide carbonique négligé dans tous les raisonnements de ce chapitre relatifs à l'éthérification, et compté pour rien dans l'appréciation de l'acidité. J'ai cru devoir procéder ainsi pour plusieurs raisons qu'il est utile de signaler. La principale est que cet acide, à l'état de liberté, ne m'a paru offrir aucune tendance à s'éthérifier, sans doute parce qu'étant anhydre et impropre à s'unir directement à l'eau, il est également impropre à s'unir directement à l'alcool. Ce caractère l'éloigne évidemment des acides hydratés et directement éthérifiables, sur lesquels ont porté mes expériences.

J'ajouterai que l'existence de l'acide carbonique dans les vins n'est que temporaire. Si, au début, les vins sont saturés de ce gaz et en renferment environ 2 grammes par litre (1),

(1) Je ne parle pas ici des vins mousseux.

sa proportion diminue rapidement, par suite des échanges qui ont lieu entre l'atmosphère générale et celle des vases où l'on conserve le vin. Au bout de quelques années, le poids de l'acide carbonique contenu dans un litre de vin n'est plus qu'une faible fraction du poids total des acides contenus dans ce vin. Je l'ai vu s'abaisser jusqu'à 1 décigramme par litre, au bout de cinq ans. Si donc l'acide carbonique avait pu exercer une influence au début, cette influence aurait évidemment cessé d'être sensible à l'époque où le vin approche de la limite d'éthérification.

II. Divers acides peuvent apparaitre, par suite de fermentations accidentelles. Tels sont les acides lactique, butyrique, propionique, valérique, etc. Indépendamment des traces de ces acides qui semblent se former dans la fermentation normale, il s'en produit parfois des quantités plus considérables, soit au début, par suite de l'altération des sucres eux-mêmes, soit plus tard, par suite de l'altération de la glycérine ou des acides tartrique et malique.

L'influence de ces acides sur l'éthérification est diverse.

S'ils se forment au début, leurs effets se confondent avec ceux des autres acides dans l'appréciation qui peut en être faite, conformément aux principes posés dans la première partie.

Plus tard, il faudra distinguer, selon que la formation des nouveaux acides donnera lieu à un accroissement ou à une diminution dans l'acidité totale.

1° L'acidité ne varie pas, ce qui pourra arriver dans la métamorphose équivalente de l'acide tartrique, $C^4H^6O^6$, ou de l'acide malique, $C^4H^6O^5$, en acide succinique, $C^4H^6O^4$, par exemple : dans ce cas, la limite d'éthérification ne sera pas déplacée. Si cette limite est déjà atteinte, aucun changement ne devra survenir par le fait de la transformation d'un

acide dans l'autre; si elle n'est pas encore atteinte, le changement d'acide pourrait modifier un peu, non la limite, mais la vitesse de la combinaison. Il pourra en outre donner lieu à certains échanges équivalents, d'où résulteront la formation de nouveaux éthers et la destruction de quelques-uns de ceux qui préexistaient; mais je ne traite pas en ce moment de ce genre d'effets.

2° Il y a accroissement d'acidité totale, ce qui arrive dans le changement d'un sucre en acide lactique, ou de la glycérine en acide propionique : dans ce cas la limite d'éthérification s'élève. Par suite, la réaction recommence, si elle était terminée, elle s'accélère, si elle ne l'était pas; le tout sans préjudice des échanges entre acides, signalés ci-dessus.

3° Enfin, l'acidité totale peut diminuer, comme il semble arriver dans la transformation de l'acide lactique ou de l'acide tartrique en acide butyrique. Si l'on représente en effet ce dernier changement par la formule

$$2C^3H^6O^3 = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + 2H^2$$

on voit que 2 équivalents d'un acide monobasique sont remplacés dans la liqueur par 1 seul équivalent d'un autre acide monobasique. Dans cette circonstance, la limite d'éthérification s'abaisse. Si la réaction était terminée, une partie des éthers déjà formés sera donc décomposée. Si elle ne l'était pas encore, l'éthérification pourra ou bien se ralentir, ou bien, dans certains cas, se trouver tout d'un coup parvenue à son terme, ou bien enfin rétrograder, si la nouvelle limite est située en deçà du degré actuel d'éthérification. Tous ces effets auront lieu sans préjudice des échanges entre acides, qui pourront donner lieu à la formation de nouveaux éthers.

Ce serait ici le lieu de parler de la production de l'acide acétique par fermentation, et de son influence; mais ce sujet

m'a paru assez important, en raison de ses applications, pour y consacrer la troisième partie du présent chapitre.

2° Dédoublement des glucosides et des amides.

Le dédoublement lent des glucosides contenus dans le jus du raisin accroît la proportion des acides. Mais cette influence est faible. Elle a été appréciée plus haut, dans la partie relative aux variations de l'alcool.

Les liqueurs sucrées naturelles contiennent également des corps azotés de la nature des amides, lesquels peuvent se dédoubler peu à peu en s'hydratant (1).

1° Si ce dédoublement donne naissance à de l'ammoniaque et à un acide, les deux corps étant équivalents, il n'en résultera aucune variation dans l'acidité totale, ni, par suite, dans la limite.

2° Mais un corps azoté peut former par son hydratation un corps neutre et de l'ammoniaque : dans ce cas l'acidité de la liqueur diminue, et la limite s'abaisse.

3° Un corps azoté peut encore se transformer en un corps acide et un amide neutre : dans ce cas l'acidité croît et la limite s'élève.

Je me borne à signaler ces faits et ces conséquences d'une manière générale : les corps azotés du vin et leurs métamorphoses sont trop peu connus pour qu'il soit permis d'insister. Dans tous les cas, leur proportion est assez restreinte pour n'influer que faiblement sur l'éthérification, du moins au point de vue qui nous occupe en ce moment.

(1) Je raisonnerai seulement sur un corps azoté neutre, de l'ordre de l'albumine ou analogue; s'il était acide ou alcalin, les raisonnements seraient analogues, mais avec des variantes faciles à introduire.



3° *Oxydation.*

L'oxydation peut fournir des acides. L'acide acétique est le plus important; sa production n'a guère lieu dans le vin que sous des influences de fermentation, l'oxygène de l'air ne paraissant pas apte à changer directement l'alcool en acide, si ce n'est peut-être au bout d'un temps très long. Je me bornerai à rappeler que la transformation de l'alcool en acide acétique tend au début à accroître la quantité totale des éthers existant dans les vins. L'influence de l'acide acétique sera développée avec détails dans la troisième partie.

4° *Séparation spontanée de la crème de tartre.*

L'élimination de la crème de tartre tend à diminuer l'acidité totale des vins, et par conséquent à abaisser la limite d'éthérification.

Or, chacun sait que la crème de tartre dissoute dans les jus sucrés se sépare en grande partie pendant le cours de la fermentation, et même jusque dans les bouteilles où l'on conserve le vin. Cette séparation est due à plusieurs causes. Telles sont :

1° L'accroissement de l'alcool dans les liquides : cet alcool diminue la solubilité normale du bitartrate;

2° La précipitation du bitartrate paraît continuer sous l'influence de certaines altérations du vin, dues surtout à une oxydation : d'où résulte la production d'une matière résineuse et colorée, qui forme avec la crème de tartre une laque insoluble. Cette seconde influence explique pourquoi la quantité de bitartrate de potasse contenue dans les vins vieux est toujours inférieure à celle qui correspond à la solubilité normale de ce sel dans un mélange d'eau et d'alcool équivalent.

En résumé, il y a là une cause qui tendrait, si elle agissait

seule, à déterminer dans les vins, à mesure qu'ils vieillissent, la diminution de leur acidité totale, par suite l'abaissement de la limite et la décomposition d'une très petite proportion des éthers formés tout d'abord.

5° Addition du tartrate neutre de potasse.

On sait que cette addition s'opère quelquefois dans les vins : elle a pour effet de déterminer la précipitation d'une certaine quantité de crème de tartre, c'est-à-dire d'un sel acide ; d'où résulte la diminution de l'acidité totale du vin. A ce point de vue, ses effets rentrent dans les cas précédents.

Il y a cependant quelque différence : en effet, le bitartrate qui se précipite dans le cas présent ne préexistait pas comme ci-dessus, du moins en totalité. Pour s'en rendre compte, il suffit d'exagérer les effets, en montrant comment il serait possible à la rigueur qu'aucune portion de l'acide tartrique que ce bitartrate renferme, ne préexistât dans le liquide primitif. Ce sel pourrait résulter en totalité d'une réaction des acides de la liqueur alcoolique sur le tartrate neutre de potasse. D'où résulterait le partage de la potasse entre les acides de la liqueur et l'acide tartrique, et la mise en liberté d'une certaine quantité de ce dernier, précédemment saturé dans le tartrate neutre que l'on vient d'ajouter. Une partie de l'acide ainsi engendré se précipitera sous forme de bitartrate, tandis qu'une autre partie demeurera dissoute. Ce n'est pas là d'ailleurs un cas imaginaire, car on peut l'observer en ajoutant du tartrate neutre de potasse dans une solution d'acide acétique.

Les effets que l'on démontre ainsi dans le cas extrême d'une liqueur alcoolique privée d'acide tartrique, se produisent en général, quoique d'une manière plus restreinte, dans une liqueur vineuse où préexistent, à côté de l'acide tartrique,

divers acides capables d'entrer en partage de la base des sels que l'on peut ajouter dans une pareille liqueur.

Ainsi l'addition du tartrate neutre, suivie d'une précipitation de crème de tartre, produit deux effets :

1° Elle diminue l'acidité totale;

2° Elle introduit de l'acide tartrique dans la liqueur.

Ces deux phénomènes influent sur l'éthérification; le premier en modifiant la limite, le second en changeant la nature des composés éthérés possibles dans la liqueur, puisque ces composés résultent d'un certain partage de l'alcool entre les divers acides contenus dans cette même liqueur.

En résumé, l'influence des causes qui font varier la dose de l'alcool et des acides se ramène aux effets suivants :

1° Toutes les fois que l'alcool augmente, sans autre changement, la proportion d'éther tend à augmenter, par suite d'une réaction qui s'établit aussitôt. Telle est en somme l'influence exercée par le développement graduel de l'alcool pendant la fermentation normale; par une addition d'alcool; par un sucrage suivi d'une fermentation nouvelle; par le dédoublement lent des glucosides naturels et la fermentation consécutive des sucres qui en résultent; par l'endosmose à travers les parois des tonneaux (dans le cas où elle élimine l'eau de préférence à l'alcool); par la congélation, etc.;

2° Toutes les fois que l'alcool diminue, la proportion d'éther tend à diminuer; tel est l'un des effets exercés par l'évaporation, par l'oxydation, etc.;

3° Toutes les fois que l'acidité augmente, la proportion d'éther tend à s'accroître. Telle est l'influence des causes suivantes : fermentations spéciales engendrant des acides; dédoublement lent des glucosides et des amides, produisant également des acides; oxydation, etc.;

4° Toutes les fois que l'acidité diminue, la proportion d'éther



tend à décroître. Telle est l'influence exercée par certaines fermentations ; par la précipitation de la crème de tartre résultant de l'accroissement de l'alcool ou de la formation de certaines laques insolubles ; par l'addition du tartrate neutre de potasse, suivie d'une séparation de crème de tartre, qui diminue l'acidité totale de la liqueur, etc.

Terminons par les influences qui s'exercent plus spécialement sur les éthers eux-mêmes.

§ 5. — Influences qui agissent spécialement sur la formation des éthers.

1° *Fermentations spéciales.*

Certains ferments ont la propriété de dédoubler rapidement, avec le concours de l'eau, les éthers déjà formés. C'est ce qui résulte du dédoublement que les corps gras neutres, substances comparables aux éthers, éprouvent sous l'influence de diverses substances azotées, et en particulier du suc pancréatique.

J'ai prouvé que cette même action s'exerçait également à l'égard des éthers proprement dits, notamment par des expériences dans lesquelles j'ai mis en contact la pancréatine avec l'éther acétique.

Des ferments de cette nature pourraient évidemment exercer leur influence sur les liqueurs alcooliques ; mais ils n'y ont pas encore été signalés.

Un problème nouveau se présente ici. En effet, on doit se demander si l'action des ferments de cette espèce se borne à accélérer l'influence décomposante de l'eau sur les éthers, sans modifier les conditions de l'équilibre final ; ou bien si les données de cet équilibre lui-même sont altérées, le ferment déterminant la décomposition d'une partie des éthers qui

auraient subsisté, sous la seule influence des affinités proprement dites. Dans le premier cas, les ferments ne pourront modifier la proportion des éthers contenus dans un vin conservé depuis plusieurs années, que s'ils déterminent une variation dans les quantités d'acide ou d'alcool. Au contraire, dans le second cas, leur action peut avoir lieu, même dans un système en équilibre et sans s'exercer sur l'acide ou l'alcool. Mais les données manquent pour résoudre ces questions : c'est un ordre de faits qui reste à étudier, et dont j'ai dû signaler la possibilité.

Les mêmes remarques s'appliquent aux ferments qui seraient capables de déterminer au contraire la combinaison plus rapide des acides avec les alcools, c'est-à-dire d'accélérer la formation des éthers.

2° Addition d'un éther déjà formé, à une liqueur vineuse.

Il s'agit ici d'une pratique qui a été proposée et même mise en œuvre à diverses reprises pour améliorer le bouquet des vins. Mais ses effets sont plus compliqués qu'on ne l'a cru généralement. En effet, il ne suffit pas d'ajouter un éther à un vin, pour que cet éther y subsiste. On peut même dire qu'il n'en sera ainsi que dans des cas exceptionnels. Pour apprécier les phénomènes qui se produiront, il faut tenir compte de la limite d'éthérification et des partages opérés entre les divers acides.

Deux cas peuvent se présenter ici, suivant la proportion de l'éther ajouté :

1° Cette proportion est telle, que le poids de l'alcool contenu dans cet éther additionnel, réuni à celui de l'alcool combiné dans les éthers déjà formés au sein de la liqueur, dépasse la limite d'éthérification. Dans ce cas, l'éther ajouté éprouvera un certain dédoublement lent, en vertu duquel il fixera

de l'eau : une portion de son acide et de son alcool sera mise en liberté, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli.

Une autre partie de l'acide contenu dans cet éther pourra encore être mise en liberté, par suite de la réaction lente que les acides du vin exerceront sur l'éther ajouté : d'où résulte le partage de l'alcool éthérifié entre ces divers acides.

Ces actions seront plus ou moins rapides, selon qu'il s'agira des éthers formés par les acides polybasiques, tels que l'éther malique ou l'acide éthylmalique, etc., ou des éthers formés par les acides monobasiques, tels que les éthers acétique, butyrique, etc. ;

2° La proportion de l'éther ajouté, réunie à celle des éthers préexistants, est égale ou inférieure à la limite d'éthérification. Dans ce cas, la quantité d'alcool combiné ne changera pas, ou tendra à s'accroître, suivant que la limite sera ou non atteinte. Mais on observera encore la seconde action signalée tout à l'heure, c'est-à-dire le partage graduel de l'alcool éthérifié entre les divers acides du vin.

En général, une certaine portion de l'acide contenu dans le nouvel éther sera donc mise en liberté.

Les mêmes effets de partage lent se produiront si l'on ajoute au vin des éthers formés par des alcools autres que l'alcool ordinaire : seulement, dans ce cas, ils seront encore plus compliqués, parce qu'il y aura échange non seulement entre les acides du vin et ceux de l'éther additionnel, mais aussi entre l'alcool du vin et l'alcool de ce même éther additionnel. Ces échanges sont réglés par les conditions de masse relative, comme je l'ai établi dans mes *Recherches sur la synthèse des corps gras neutres*, et dans mes *Recherches sur les éthers*, en présentant divers exemples de ces déplacements réciproques, soit entre deux alcools, soit entre deux acides, dans leurs combinaisons éthérées.

Il résulte de ces phénomènes généraux que le goût communiqué au vin dans les premiers moments, par suite de l'addition d'un composé éthéré, peut ne représenter en rien le goût définitif que ce vin prendra sous l'influence d'une conservation prolongée. L'addition de l'éther butyrique ou valérique, par exemple, ne tardera pas à communiquer au vin une saveur propre d'acide butyrique ou valérique étendu; celle des éthers amyliques accroîtra la proportion d'alcool amylique contenue normalement dans les vins, etc. Les mêmes remarques s'appliquent à ces mélanges artificiels d'alcool aqueux et d'éthers divers, connus sous le nom d'*essence de poires*, d'*essence d'ananas*, etc. On pourrait également en faire l'application à l'existence et à la stabilité des combinaisons éthérées dans les tissus et dans les liquides des êtres organisés. Ce sont là des effets très importants à connaître, mais dont la plupart étaient difficiles à prévoir, avant les recherches relatives à la limite d'éthérification et aux conditions nécessaires de l'équilibre qui la détermine.

En résumé, et sans revenir sur l'influence de l'eau qui règle la limite d'éthérification, entre les acides et les alcools, tant libres que combinés, que les liqueurs renferment, et ceux que l'on y introduit, à l'état libre ou sous forme d'éthers, il convient d'ajouter qu'il s'opère, d'une manière nécessaire, des déplacements et des partages comparables à ceux qui ont lieu entre les acides et les bases dans les mélanges salins. Seulement, les échanges salins sont instantanés ou à peu près, dans les systèmes liquides, tandis que les échanges éthérés exigent des mois et des années pour s'accomplir à la température ordinaire.

§ 6. — De l'état définitif d'éthérification dans les liqueurs vineuses.

Telles sont les principales actions perturbatrices venues à ma connaissance, parmi celles qui peuvent agir sur les liqueurs vineuses, et influer sur la formation des éthers qui y sont contenus. Ces actions sont nombreuses et compliquées, comme on pouvait s'y attendre en étudiant un produit naturel dont la connaissance parfaite exigerait le concours de la chimie tout entière, dans ce qu'elle a de plus précis et de plûs délicat.

On est conduit maintenant à se demander s'il existe pour les vins un état définitif d'éthérification, telle que la nature et la proportion des éthers qui y sont contenus n'éprouvent désormais aucune variation?

A cette question la réponse est facile : un tel état ne pourrait se produire que dans un vin conservé dans des vases scellés à la lampe, à l'abri de l'oxygène et des ferments. Mais dans les conditions normales de la conservation de ce liquide, il survient sans cesse de certaines variations dans les proportions d'eau, d'acide et d'alcool, et ces variations s'opèrent à la longue entre des limites extrêmement étendues. A mesure qu'elles se développent, la limite d'éthérification se déplace, et la proportion des éthers varie peu à peu, aussi bien que leur nature même.

Cependant, je dois me hâter d'ajouter que, quelle que soit l'étendue de ces variations, l'état présent d'une liqueur vineuse, c'est-à-dire la quantité d'alcool éthérifié qu'elle renferme, peut en général être déterminé avec une précision suffisante, pourvu que le vin ait été conservé depuis plusieurs années, et qu'il n'éprouve pas de variation brusque dans sa composition.

En effet, au bout de quelques années, l'affinité des acides pour les alcools est sensiblement satisfaite : tout l'alcool éthérifiable, ou à peu près, est entré en combinaison. A partir de ce moment, si les variations de composition s'opèrent très lentement, les variations dans l'éthérification auront lieu parallèlement; de telle sorte qu'à un moment quelconque le système se trouvera soit en équilibre, soit dans un état très voisin de l'équilibre. La proportion des éthers contenus dans la liqueur pourra donc, dans tous les cas, être calculée approximativement, d'après les proportions de l'eau, de l'alcool et des acides libres, actuellement existants dans cette même liqueur. On voit dès lors comment les principes généraux que j'ai posés dans la première partie de ce chapitre sont presque toujours applicables aux liqueurs vineuses, pourvu qu'on prenne ces liqueurs soit au moment où la première fermentation vient de s'accomplir, et où la réaction des acides sur les alcools est à peine commencée, soit au bout de quelques années de conservation, alors que l'équilibre entre les acides et les alcools peut être regardée comme actuellement établi.

TROISIÈME PARTIE

Sur la proportion des éthers contenus dans les eaux-de-vie et dans les vinaigres.

En étudiant l'éthérification dans les liqueurs vineuses, on est conduit naturellement à traiter cette même question dans les liqueurs qui en dérivent, je veux parler des eaux-de-vie et des vinaigres : les premières formées par une distillation qui concentre l'alcool, les seconds par une oxydation qui le détruit.

Commençons par les eaux-de-vie.

§ 1. — Des eaux-de-vie.

On sait que l'eau-de-vie se prépare en distillant le vin (ou une autre liqueur fermentée), et recueillant les premiers produits volatils, de façon à obtenir un liquide renfermant de 40 à 60 centièmes d'alcool (en poids). Ce liquide peut être ensuite conservé pendant un temps pour ainsi dire indéfini, contrairement à ce qui arrive aux vins de nos climats, dont la durée est limitée.

Examinons d'abord quels effets résultent de la distillation. Les produits distillés renferment :

1° De l'eau, et 2° de l'alcool, dans les proportions indiquées ci-dessus ; des traces variables d'alcool amylique et autres s'y trouvent également ;

3° Une partie des acides volatils du vin (acétique, butyrique, etc., et peut-être succinique, éthylmalique, éthyltartrique, etc.). Comme ces acides ne sont contenus dans le vin qu'à l'état de traces, et qu'ils sont d'ailleurs moins volatils que l'eau, et retenus avec une certaine énergie par la portion de ce liquide qui demeure dans le résidu non distillé, il en résulte que l'eau-de-vie ne saurait contenir que des quantités extrêmement faibles des acides qui proviennent du vin. A ces acides viennent s'ajouter de faibles proportions d'acides empyreumatiques, engendrés durant la distillation ;

4° Les éthers les plus volatils du vin, tels que les éthers acétique, formique, etc., dont la proportion est toujours très faible dans le vin. L'action de la chaleur durant la distillation est de trop courte durée pour altérer notablement les éthers volatils ;

5° Divers principes volatils distincts des éthers, et provenant du vin, tels que huiles essentielles, aldéhydes, etc. ; d'autres produits empyreumatiques, qui prennent naissance

dans le cours de la distillation; enfin certaines matières empruntées aux tonneaux où l'on conserve l'eau-de-vie. Je ne m'occuperai pas des principes de cette cinquième catégorie, non que j'en méconnaisse l'importance, mais parce qu'ils n'ont guère d'influence sur l'éthérification.

Venons maintenant, pour définir complètement les phénomènes, aux produits qui restent dans l'alambic. Ce sont :

1° La majeure partie de l'eau contenue dans le vin ;

2° Une petite quantité de l'alcool ordinaire, et de plus une partie des alcools amylique, butylique, etc. ; enfin la glycérine ;

3° Les acides fixes du vin, tels que les acides succinique, malique, tartrique, etc., et la majeure partie des acides volatils, tels que l'acide acétique. Ce dernier fait résulte d'expériences directes que j'ai faites sur la distillation de solutions très étendues d'acide acétique ;

4° Les acides éthérés et les éthers neutres peu volatils. Les premiers paraissent d'ailleurs se décomposer fort vite sous l'influence de l'excès d'eau accumulée dans l'alambic. Mais les éthers neutres sont plus stables.

Les éthers fixes ou peu volatils que l'on observe dans ce genre de distillation, ne préexistent point d'ailleurs d'une manière nécessaire dans le vin. En effet, entre les éthers qui préexistent et les alcools amyliques et autres peu volatils demeurés en contact avec eux, doivent s'opérer, sous l'influence de la chaleur et dans le cours des distillations, certaines décompositions qui introduisent dans le résidu fixe, des éthers amyliques et autres, de nouvelle formation. Les acides fixes peuvent donner lieu à des réactions du même genre. J'ai cru devoir insister sur ces effets, dont on n'a guère tenu compte jusqu'à présent.

Attachons-nous aux produits distillés : ce sont les seuls

dont nous ayons à nous occuper dans l'étude des eaux-de-vie. Au point de vue de l'équilibre d'éthérification, nous n'avons à envisager que quatre données, savoir : l'eau, l'alcool, l'acidité totale et les éthers ; les autres substances peuvent être négligées, malgré l'influence incontestable que certaines d'entre elles exercent sur le bouquet. Mais, pour pouvoir dire ce qui adviendra des éthers provenant du vin, il faut d'abord définir l'équilibre d'éthérification tel qu'il se produira dans une eau-de-vie déterminée, au bout de quelques années.

L'équilibre d'éthérification est réglé par les rapports qui existent entre l'eau et l'alcool d'une part, et de l'autre entre l'alcool et le poids équivalent total des acides, tant libres que combinés. Nous pouvons préciser cet équilibre dans chaque cas particulier, en nous fondant sur les expériences d'éthérification relatées dans les mémoires qui ont été cités au début de ce travail. On peut même donner à cet égard quelques indications spéciales aux eaux-de-vie. En effet, il s'agit ici de liqueurs renfermant seulement des traces d'acide. Or l'expérience prouve que, toutes les fois que les acides sont en proportion très faible, la quantité de ces acides qui s'éthérifie est une fraction à peu près constante de la quantité totale, et dépend seulement du rapport entre l'alcool et l'eau. Elle est d'ailleurs, comme tous les nombres relatifs à l'équilibre d'éthérification, indépendante de la température.

Soit, par exemple un liquide formé de

60 parties d'alcool (en poids),
40 parties d'eau,

et contenant seulement des traces d'acide: la portion d'acide qui s'éthérifie à la longue s'élève aux deux tiers de l'acide total.

Dans un liquide formé de

50 parties d'alcool,
50 parties d'eau,

la proportion d'acide éthérifiable s'élève à 56 p. 100 de l'acide total.

Dans un liquide formé de

40 parties d'alcool,
60 parties d'eau,

la proportion d'acide éthérifiable s'élève à 45 p. 100 de l'acide total.

Ce sont là des exemples particuliers, déduits des courbes empiriques qui ont été données dans la quatrième partie de mes *Recherches sur les affinités*. Ils suffisent à la rigueur, car ils comprennent entre leurs limites les compositions diverses que les eaux-de-vie peuvent présenter. Mais on peut préciser davantage, en s'appuyant sur les formules et sur les données qui sont exposées dans les *Recherches* précédemment citées, à la page 323 et surtout à la page 335 (*Ann. de ch. et de phys.*, *3e série*, *t. LXVIII*). Sans remonter ici à l'origine de ces formules, qui répondent à des résultats d'expériences, il suffira de dire que la page 335 renferme — pour un certain nombre de mélanges d'eau et d'alcool — la série des valeurs limites vers lesquelles tend le rapport entre l'acide éthérifié et l'acide total, lorsque le poids de ce dernier décroît indéfiniment. Voici cette série :

Nature du mélange.		Rapport limite.
Eau	0	1,00
Alcool	100	
Eau	25	0,80
Alcool	75	
Eau	50	0,56
Alcool	50	

Nature du mélange.		Rapport limite.
Eau	75	0,28 (1)
Alcool	25	
Eau	90	0,13
Alcool	10	
Eau	95	0,08
Alcool	5	
Eau	100	0,00
Alcool	0	

On peut tirer de là une courbe, en prenant la proportion centésimale d'alcool pour abscisse x, et la valeur du rapport limite (multipliée par 100) pour ordonnée y. Cette courbe est assez régulière : elle rencontre les axes coordonnés à l'origine, et passe par le point ($y = 100, x = 100$) ; dans l'intervalle, elle s'écarte fort peu de la ligne droite qui joint ces deux points. En d'autres termes : *si, dans un mélange quelconque d'alcool ordinaire et d'eau, on introduit une très petite quantité d'acide, la proportion de cet acide qui s'éthérifie diffère peu de la proportion centésimale de l'alcool dans le mélange.*

Pour nous borner aux mélanges d'alcool et d'eau parmi lesquels les eaux-de-vie sont comprises, on obtiendra avec une approximation suffisante la proportion d'acide éthérifiable, en ajoutant un dixième à la proportion de l'alcool dans le mélange. Soit x la quantité d'alcool en centièmes, soit y celle de l'acide éthérifiable (rapporté à l'acide total) : on aura donc la relation très simple, applicable aux eaux-de-vie :

$$y = \frac{11}{10} x. \qquad (3)$$

Ces nombres et ces formules suffisent pour définir la proportion des éthers qui subsistent dans une eau-de-vie

(1) Le nombre 26 indiqué dans la page 335 est trop faible.

conservée depuis quelques années. En effet, cette proportion est connue, dès que l'on a déterminé le titre alcoolique et l'acidité totale d'une eau-de-vie, c'est-à-dire deux données faciles à préciser.

Citons quelques exemples. Soit une eau-de-vie contenant 60 p. 100 d'alcool en poids :

$$y = 66 = \text{acide combiné};$$

donc

$$34 = \text{acide libre};$$

donc la quantité d'acide combiné sera sensiblement double de la quantité d'acide libre.

Dans une eau-de-vie à 50 p. 100, l'acide combiné surpasse d'un quart l'acide libre. Car

$$y = \text{acide combiné} = 55; \qquad \text{acide libre} = 45.$$

Dans une eau-de-vie contenant 45 p. 100 d'alcool en poids, la quantité d'acide libre est à peu près égale à la quantité d'acide éthérifié.

Tel est l'état définitif des systèmes : les conditions ordinaires de la conservation des eaux-de-vie ne doivent pas le modifier beaucoup.

Appliquons les notions qui viennent d'être développées, à l'étude d'une eau-de-vie récemment distillée. Trois cas peuvent se présenter :

1° La proportion entre les éthers et les acides libres est celle qui vient d'être indiquée. Dans ce cas, l'eau-de-vie n'éprouvera aucun changement, du moins en ce qui touche l'éthérification ;

2° Les acides prédominent. Dans ce cas, la formation des éthers s'opérera jusqu'à la limite ;

3° Au contraire, les éthers dominent. Dans ce cas, une

partie des éthers se décomposera peu à peu, de façon à ramener le système à son état régulier d'équilibre.

Si l'on voulait apprécier par une expérience rapide ces effets qui exigent plusieurs années pour s'accomplir à la température ordinaire, on pourrait les effectuer en maintenant l'eau-de-vie ordinaire à 100° pendant cent cinquante à deux cents heures, dans des vases scellés à la lampe. On déterminerait ensuite le titre acide du liquide.

On voit par les développements précédents que l'addition d'un éther neutre tout formé à une eau-de-vie, dans l'intention de lui communiquer du bouquet, donne lieu à des effets plus compliqués qu'on ne le croit en général. En effet :

1° Cet éther, pour peu qu'il soit ajouté en proportion excédant la limite d'éthérification, ne tardera pas à se décomposer, de façon à y revenir, avec mise en liberté d'une partie de l'acide et de l'alcool qu'il renferme : la saveur et l'odeur de cet acide et de cet alcool viendront modifier celles du produit, tel qu'il résultait d'abord de l'addition primitive du composé éthéré ;

2° Entre l'alcool et l'acide qui ont concouru à former cet éther, et ceux qui préexistent dans la liqueur, s'opèrent des échanges lents, qui tendront également à mettre peu à peu en liberté une portion de l'acide et de l'alcool combinés dans l'éther additionnel.

En général, l'addition d'un éther neutre à une eau-de-vie entraînera des changements consécutifs très lents, tout à fait distincts des effets produits par le mélange initial.

L'équilibre d'éthérification des eaux-de-vie étant ainsi défini, on peut rechercher quelle est à ce point de vue l'influence des conditions de conservation. Elle est plus simple pour les eaux-de-vie que pour les vins, parce que les eaux-de-vie sont à l'abri de ces fermentations spéciales qui jouent

tant de rôle dans l'histoire des vins. En ce qui touche les eaux-de-vie, je ne vois que trois ordres de phénomènes capables d'influer sur la proportion des éthers contenus dans ces liquides. Ce sont :

1° La réaction des substances cédées au liquide par les tonneaux de bois, surtout si elles sont de nature acide ;

2° L'endosmose, qui peut modifier le rapport entre l'eau et l'alcool ;

3° L'oxydation par l'air, qui peut s'exercer soit sur les substances empyreumatiques, soit sur les matières enlevées au bois, soit peut-être aussi, quoique bien lentement, sur l'alcool lui-même.

Dans tous les cas, tout se résume dans l'influence qui résulte tant d'une variation dans le rapport entre l'alcool et l'eau, que d'un accroissement d'acidité : l'effet de ces conditions est donc facile à prévoir, d'après les développements précédents.

Terminons en faisant observer que les influences perturbatrices s'exercent en général assez lentement sur les eaux-de-vie, pour que les liqueurs conservées depuis un certain temps puissent être à chaque instant envisagées, sans erreur sensible, comme étant en équilibre actuel d'éthérification.

§ 2. — Des vinaigres de vin et analogues.

Les vinaigres de vin se fabriquent en oxydant l'alcool sous l'influence de certains ferments. Pendant le cours de cette fabrication, une grande partie de l'alcool se transforme en acide acétique, une autre portion s'oxyde complètement. En général, il subsiste dans le vinaigre de petites quantités d'éthers : ces éthers peuvent d'ailleurs préexister dans le vin, ou bien se développer au moment de l'oxyda-

tion, sous l'influence de l'acide acétique naissant; ou bien enfin se former plus tard, sous l'influence du même acide libre, et par le fait normal d'une conservation prolongée. Ils concourent éminemment au bouquet des vinaigres, quoiqu'ils n'en soient pas la seule origine; mais je ne m'occuperai pas des principes différents des éthers.

Pour nous rendre compte des phénomènes d'éthérification dans les vinaigres, nous allons examiner ce que deviennent les éthers dans une série de liquides renfermant à la fois de l'alcool et de l'acide acétique en diverses proportions : nous commencerons par les liquides où l'alcool prédomine et se trouve en présence d'une faible quantité d'acide; nous examinerons ensuite les liquides où la proportion de l'acide est comparable à celle de l'alcool, et nous terminerons par les liquides où l'alcool ne se trouve plus qu'à l'état de traces.

La formation, la conservation ou la destruction des éthers dans chacun de ces liquides, c'est-à-dire aux époques successives de la métamorphose de l'alcool en acide acétique, ne peut être comprise que si l'on connaît l'équilibre d'éthérification correspondant à leur composition. En effet, c'est vers cet équilibre que la liqueur tendrait, si les quantités d'eau, d'acide et d'alcool, n'éprouvaient plus de changements nouveaux pendant le cours de la formation des éthers. Nous allons donc étudier trois états définis caractéristiques, comprenant dans leurs limites les divers cas qui peuvent se présenter :

1° Au début, la quantité d'alcool transformée en acide acétique est très faible : cette première transformation tend à accroître la quantité totale des éthers. Citons des nombres.

Soit une liqueur formée de 900 grammes d'eau, 100 grammes d'alcool, et 5 grammes d'acide acétique (ou d'un acide équi-

valent à 5 grammes d'acide acétique) (1) : la quantité d'alcool qui s'éthérifiera à la longue dans cette liqueur abandonnée à elle-même, peut être calculée d'après la formule [2], laquelle règle l'éthérification dans les liqueurs alcooliques étendues, et telles que la proportion d'acide ne soit pas trop considérable :

$$z = 0,9B + 3,5.$$

Je rappellerai que B exprime le rapport, multiplié par 100, entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'eau et de l'alcool; z représente le coefficient d'éthérification, c'est-à-dire le rapport, multiplié par 100, entre l'alcool qui doit s'éthérifier et l'alcool équivalent à l'acide total. Dans le cas ci-dessus,

$$B = \frac{100}{900 + 100} \times 100 = 10; \qquad z = 12,5,$$

le poids de l'alcool équivalent à 5 grammes d'acide acétique est égal à

$$\frac{5 \times 46}{60} = 3^{gr},8;$$

le poids de l'alcool éthérifiable est égal à

$$\frac{3^{gr},8 \times 1,25}{100} = 0^{gr},48.$$

Ce nombre exprime soit la quantité d'alcool actuellement éthérifié s'il s'agit d'une liqueur conservée depuis plusieurs années, soit la quantité qui tend à s'éthérifier si l'équilibre n'est pas encore réalisé.

Supposons maintenant que dans cette liqueur 5 grammes

(1) J'ai pris ces nombres pour fixer les idées; mais je dois faire observer que les vins destinés à être acidifiés sont en général plus pauvres en alcool.

d'alcool soient oxydés : ces 5 grammes pourront être changés complètement en acide acétique; ou bien une portion seulement se changera en acide acétique, une autre portion devenant acide carbonique, ou disparaissant de toute autre manière. Ce dernier cas paraît être le plus ordinaire dans la fabrication du vinaigre.

Admettons d'abord, pour plus de simplicité, que les 5 grammes d'alcool soient entièrement changés en acide acétique. Ce changement donnera lieu à $6^{gr},4$ d'acide et $2^{gr},0$ d'eau. On aura donc une nouvelle liqueur renfermant :

	gr.
Eau	902,0
Alcool	95,0
Acide total évalué comme acide acétique.	11,4

L'alcool équivalent à l'acide libre pèse $8^{gr},75$.

Si cette liqueur était abandonnée à elle-même, la transformation de l'alcool en acide se trouvant arrêtée par quelque circonstance, la quantité d'alcool qui s'éthérifierait à la longue (1) serait égale à $\frac{8^{gr},75 \times 12,1}{100} = 1^{gr},06$.

Si cet alcool était uniquement combiné avec l'acide acétique, sous forme d'éther acétique, le poids de cet éther serait $0^{gr},91$, dans la liqueur primitive, et $2^{gr},03$, dans la liqueur transformée. On voit que le poids de l'alcool éthérifié, et par conséquent celui des éthers, tend à augmenter, par suite du changement d'une petite quantité d'alcool en acide.

Si donc la liqueur primitive était parvenue à l'équilibre, la formation des éthers recommencera, dès qu'il se produira de l'acide acétique; si elle n'était pas encore en équilibre,

(1) $$B = \frac{95 \times 100}{997} = 9,5,$$
$$x = 12,1.$$

la formation des éthers continuera, mais en devenant plus rapide, parce qu'elle est plus éloignée du terme nouveau qui lui est assigné. Ces divers effets sont dus à ce que la transformation d'une petite quantité d'alcool en acide acétique ne change que faiblement le rapport entre l'alcool et l'eau de la liqueur primitive; tandis qu'elle modifie énormément le rapport entre l'acide et l'alcool, et, par suite, la quantité de l'alcool éthérifiable, laquelle est proportionnelle à ce dernier rapport. Il résulte de cette remarque que la déperdition d'une petite quantité d'alcool volatilisé, ou changé en acide carbonique, ne modifie pas les développements précédents, au moins dans leur signification générale.

Dans tous les cas, le premier effet de l'acétification tend à accroître la proportion de l'éther acétique, et plus généralement la proportion totale des éthers.

2° Supposons toujours la même liqueur, et, dans cette liqueur, la moitié de l'alcool transformée en acide acétique, la composition de la liqueur deviendra la suivante :

Eau	920	grammes.
Alcool	50	»
Acide total évalué comme acide acétique..	70	»

Ici l'alcool et l'acide sont à peu de chose près à équivalents égaux.

Pour définir les actions qui tendent à se produire, cherchons quelle proportion d'éther se formerait à la longue dans un pareil mélange, s'il était abandonné à lui-même, sans que la transformation de l'alcool en acide pût être poussée plus avant. Ici la formule (2) est encore applicable, d'après les expériences consignées dans le tableau LXXVIII de mes *Recherches sur la formation des éthers*. Elle indi-

que (1) que la quantité d'alcool éthérifiable est égale à $\frac{53^{gr},7 \times 8,65}{100} = 4^{gr},6.$

Le poids de l'acide acétique qui se combinerait, si cet acide était seul, serait égal à $6^{gr},0$; chiffre qui ne doit pas être éloigné de la réalité, puisque cet acide forme au moins les 85 centièmes de l'acidité totale. Dès lors le poids de l'éther acétique différera peu de $8^{gr},8$.

Ces nombres montrent comment le poids des éthers possibles s'accroît avec celui de l'acide. En effet, dans les commencements, à mesure que la proportion d'alcool diminue, par suite de sa conversion en acide acétique, la proportion de cet alcool susceptible de s'éthérifier augmente continuellement.

Elle s'élève, dans les exemples cités, de $0^{gr},48$ à $4^{gr},6$; tandis que l'alcool diminue de 100 à 50 grammes; l'acide acétique, au contraire, montant de 5 à 70 grammes.

Il résulte de là que la formation des éthers, et spécialement celle de l'éther acétique, doit recommencer très activement durant la première période de l'acétification, si l'on opère sur une liqueur vineuse arrivée à l'équilibre. Dans tous les cas, cette formation doit s'accélérer, et cela d'autant plus sûrement que la température s'élève pendant l'oxydation.

Cette conclusion est conforme à l'observation : en effet, pendant la fabrication du vinaigre, on observe une forte odeur éthérée que l'on a souvent attribuée à la présence de l'aldéhyde, mais qui me paraît due également à l'éther acétique.

Dans l'exemple qui vient d'être développé, j'ai supposé

(1)
$$B = \frac{50 \times 100}{970} = 5,15,$$
$$z = 8,65.$$

que la totalité de l'alcool disparu a été changée en acide acétique : pour plus d'exactitude, il faudrait tenir compte des pertes produites par la volatilisation ou par la combustion complète de l'alcool. Si l'opération est bien conduite, je ne crois pas que ces pertes puissent dépasser le quart ou le cinquième de l'alcool. Dans ces conditions, les conclusions précédentes subsistent. Supposons, en effet, une perte égale au quart de l'alcool disparu, la composition de la liqueur, à l'époque où il ne subsiste plus que la moitié de l'alcool, sera la suivante :

Eau	915
Alcool	50
Acide acétique	55

La formule [2] indique que le poids de l'alcool éthérifiable est égal à 3gr,46; au lieu de 0gr,48, qui correspondait à la liqueur primitive, avant toute altération. Il y aura donc ici, comme tout à l'heure, tendance à la formation plus active d'une nouvelle proportion d'éther acétique.

Cet accroissement, cependant, ne peut pas être indéfini, attendu que l'alcool finit par être oxydé presque entièrement, par le fait de l'acétification. Or, il découle des principes relatifs à la formation des éthers, que si le vinaigre était complètement dépouillé d'alcool, tous les éthers ne tarderaient pas à disparaître, en raison de l'action décomposante de l'eau, ainsi que le genre de parfum qu'ils peuvent communiquer.

Il résulte de là que, durant le cours de l'acétification, la limite relative aux éthers et la tendance à la formation de ces composés s'accroîtront pendant une première période, pour s'abaisser ensuite. L'effet maximum aura lieu au voisinage du point où la moitié de l'alcool a disparu, d'après des calculs qu'il serait trop long de donner ici.

A partir de ce moment, de nouveaux effets se développent. Si la quantité d'éther possible est complètement formée, elle tendra à diminuer en se décomposant. Si elle n'existe pas encore, l'éthérification se ralentira, pour s'arrêter plus tard, au moment où la composition de la liqueur, devenue toujours plus pauvre en alcool et plus riche en acide, correspondra à une limite d'éthérification égale à la quantité d'éther actuellement présente dans le vinaigre. Au-dessous de ce terme, la décomposition des éthers commence. Elle continue peu à peu, tant que l'alcool diminue. Elle deviendrait complète à la longue, si la totalité de l'alcool était détruite.

3° Mais ce terme extrême ne doit être que rarement atteint; en général il subsiste dans le vinaigre de petites quantités d'alcool et, par conséquent, d'éthers. La théorie indique que ces éthers sont formés surtout par l'éther acétique, parce que la masse de cet acide prédomine. Cette prévision est confirmée par la distillation des vinaigres de vin. En effet, ces vinaigres fournissent dans les premiers produits distillés une petite quantité d'éther acétique, comme on l'a observé depuis longtemps. C'est la quantité des éthers ainsi subsistants, qu'il s'agit maintenant d'évaluer.

Je vais montrer que la proportion des éthers contenus dans un vinaigre conservé depuis un temps suffisant, peut être regardée comme proportionnelle à la petite quantité d'alcool qui subsiste dans la liqueur.

Soit en effet une liqueur formée de a parties d'alcool, de A parties d'acide et de B parties d'eau; l'eau, c'est-à-dire B, étant supposée en très grand excès par rapport à l'acide A, et ce dernier lui-même en excès notable par rapport à l'alcool a. J'ai prouvé dans mon *Mémoire sur les affinités*, que, dans une liqueur diluée, le poids de l'acide éthérifiable est proportionnel au poids de l'acide total, c'est-à-dire

exprimé par la fraction KA. Le coefficient de proportionnalité, K, dépend du rapport entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'eau et de l'alcool, autrement dit du rapport $\frac{a}{B+a}$.

Or si l'on trace graphiquement les valeurs successives de K trouvées par expérience, on reconnaît que ce coefficient varie à peu près proportionnellement au rapport $\frac{a}{B+a}$. Dans des liqueurs très diluées, on peut donc poser, sans erreur bien sensible

$$K = K' \frac{a}{B+a}.$$

Si maintenant on remarque que la proportion d'alcool est très faible par rapport à celle de l'eau, cette fraction peut être remplacée par la suivante :

$$K = K' \frac{a}{B}.$$

La quantité d'acide éthérifiable sera donc exprimée en définitive par la fraction

$$K'a \frac{A}{B},$$

c'est-à-dire que dans les liqueurs très étendues qui ont été définies ci-dessus, le poids de l'acide éthérifiable est à peu près proportionnel au poids de l'alcool, multiplié par le rapport entre l'acide et l'eau. Dans de telles liqueurs, *le poids de la combinaison sera proportionnel au produit des masses actives qui tendent à s'unir, et en raison inverse de la masse antagoniste qui tend à les désunir.*

Si l'on compare diverses liqueurs, telles que les vinaigres, où l'eau forme au moins les $\frac{9}{10}$ de la masse totale et est à peu près constante, on pourra négliger les variations de B et écrire simplement que *la quantité d'acide éthérifiable est pro-*

portionnelle au produit de la quantité d'acide par la quantité d'alcool :

(4) $$y = \mathrm{M}a\mathrm{A}.$$

Cette dernière formule aurait pu être trouvée par un raisonnement plus direct, mais fondé sur des hypothèses plus éloignées des expériences. En effet, j'ai établi que, dans une liqueur diluée, le poids de l'acide éthérifiable est proportionnel au poids de l'acide total $= \mathrm{KA}$. Admettons de même que dans ces liqueurs le poids de l'alcool éthérifiable soit proportionnel au poids de l'alcool total $= \mathrm{K}'a$; la comparaison de ces deux équations nous conduit immédiatement à la formule (4). En effet le poids de l'acide éthérifiable doit être égal à celui de l'alcool éthérifié, à un facteur constant près, qui est le rapport des équivalents ; on a donc

$$\mathrm{KA} = \mathrm{K}'a,$$

donc K est proportionnel à a; donc la fraction d'acide éthérifiable $= \mathrm{M}a\mathrm{A}$.

Telle est la loi qui détermine les quantités d'éther susceptibles de se former à la longue dans un vinaigre ou dans une liqueur analogue, au sein de laquelle l'alcool et l'acide n'éprouvent plus de variation. Si l'on admet $\mathrm{M} = 1,5$, ce qui est sensiblement vrai, d'après les données des expériences, il en résulte que le poids y de l'acide acétique éthérifiable contenu dans un litre de vinaigre renfermant a parties d'alcool et A parties d'acide, est donné par la formule suivante

(5) $$y = \frac{1,5\,a\mathrm{A}}{1\,000},$$

le poids z de l'alcool éthérifiable

(6) $$z = \frac{1,1\,a\mathrm{A}}{1\,000},$$

enfin le poids z de l'éther acétique

$$u = -\frac{2{,}1\,a\text{A}}{1\,000}. \tag{7}$$

S'il s'agissait d'un autre acide ou d'un autre alcool, ces nombres changeraient de valeur; mais la loi resterait la même. Cette remarque est essentielle, car elle rappelle que les considérations et les formules ci-dessus, la formule (4) en particulier, sont applicables à beaucoup d'autres cas que celui des vinaigres de vin. Tel serait, par exemple, un vinaigre de bois renfermant des traces d'alcool méthylique; tel encore un jus végétal ou un extrait fortement acide et dans lequel un commencement de fermentation aurait développé des traces d'alcool; telle aussi une émulsion renfermant un corps gras déjà en partie acidifié, etc., etc.

Venons aux applications numériques.

Soit un vinaigre contenant par litre 100 grammes d'acide acétique, ce qui est un chiffre très élevé, et 10 grammes d'alcool; supposons ce vinaigre conservé depuis un temps assez long pour être parvenu à l'équilibre d'éthérification : le poids de l'acide éthérifié contenu dans 1 litre de la liqueur

$$y = \frac{1{,}5 \times 10 \times 100}{1\,000} = 1^{\text{gr}},5.$$

Le poids de l'alcool éthérifié sera égal à

$$1{,}5 \times \frac{46}{60} = 1^{\text{gr}},1,$$

enfin le poids de l'éther acétique égalera $2^{\text{gr}},1$ par litre.

Supposons maintenant un vinaigre contenant 100 grammes d'acide et 1 gramme seulement d'alcool par litre : le poids de l'alcool éthérifiable sera égal à $0^{\text{gr}},11$, et celui de l'éther acétique qui se formera à la longue sera de $0^{\text{gr}},21$. En général,



dans un vinaigre qui renferme dix centièmes d'acide, un neuvième de l'alcool sera éthérifié, et le poids de l'éther acétique sera égal au cinquième environ du poids de l'alcool.

Soit enfin un vinaigre contenant six centièmes d'acide, ce qui est un cas plus ordinaire : un quinzième de l'alcool devra s'éthérifier à la longue, et il se produira une quantité d'éther acétique égale au huitième environ du poids de l'alcool. Pour 1 gramme d'alcool par litre, on aura donc 0,12 d'éther acétique.

Ces nombres expliquent la persistance dans les vinaigres de vin d'une odeur éthérée, étrangère aux vinaigres de bois, et la présence de petites quantités d'éther acétique parmi les produits de la distillation des premiers vinaigres. Si faible que soit la quantité d'alcool échappée à l'oxydation, et malgré l'énorme excès d'eau contenu dans les liqueurs, une proportion d'éther acétique comparable à celle de l'alcool prend constamment naissance.

C'est ici le lieu de faire observer que si le vin contenait certains éthers capables de résister à l'acétification, ces éthers ne tarderaient pas à être modifiés par les réactions générales d'éthérification, et cela de deux manières : 1° si la proportion de ces éthers est supérieure à celle qui répond à la limite déduite de la quantité d'alcool qui subsiste, ces éthers tendront en définitive à se décomposer peu à peu; 2° dans tous les cas, les acides combinés à l'alcool dans ces mêmes éthers s'échangeront partiellement avec l'acide acétique qui devient prédominant dans le liquide, de telle façon que l'éther acétique finira toujours par l'emporter sur tous les autres.

QUATRIÈME PARTIE

Proportion relative des éthers neutres et des éthers acides.

Jusqu'ici j'ai développé des notions générales qui me paraissent applicables à la neutralisation des acides par les alcools contenus dans les vins et autres liqueurs alcooliques. Pour aller plus loin, il faudrait savoir précisément quels sont les éthers et les acides renfermés dans ces liqueurs, éthers et acides fort peu connus jusqu'à présent. Sans être en mesure de résoudre encore la question dans toute son étendue et avec une précision définitive, voici cependant quelques résultats que je crois utile de signaler. J'indiquerai d'abord à quelle catégorie appartiennent les principaux acides du vin, puis je chercherai quelle réaction les acides de ce groupe exercent sur des solutions alcooliques étendues, comparables au vin ; enfin, je montrerai que les éthers contenus dans le vin sont principalement des éthers acides, et j'assignerai des imites maximum à la proportion des éthers neutres.

1° *Quel est le caractère des principaux acides du vin?*

Les acides contenus dans le vin appartiennent pour la plupart au groupe des acides très oxygénés, fixes ou peu volatils, enfin polybasiques, tels que les acides succinique, malique, tartrique, citrique, etc. Au contraire, le vin ne renferme que des quantités très faibles d'acides monobasiques, tels que les acides acétique, butyrique, etc. En effet :

(*a*) Les acides monobasiques solubles dans l'eau pure ou légèrement alcoolisée, ce qui est le cas du vin, sont en général odorants et volatils : dès lors leur odeur caractéristique devrait se retrouver dans le vin, puisque la quantité d'eau est telle que les 4/5 au moins du poids total des acides, et souvent

même davantage, demeurent en liberté. Or, à l'exception de certains vins d'Espagne à odeur de bouc, ou de vins altérés, on n'observe rien de pareil, ce qui prouve que la proportion de tels acides ne peut être qu'extrêmement faible.

(*b*) Les acides monobasiques et solubles dans l'eau peuvent être enlevés en grande partie à l'eau par l'éther ordinaire avec lequel on les agite. Le fait est facile à établir pour l'acide butyrique. L'acide acétique, quoique moins facile à séparer par cette voie, passe cependant en grande quantité dans l'éther. Or, le vin non altéré par des ferments oxydants ou autres, lorsqu'on l'agite avec le quart de son volume d'éther, ne lui cède pas les acides précédents en proportions appréciables. La quantité d'acide enlevée par l'éther (3 p. 100 de l'acide total), dans une expérience sur le vin de Thorin, différait peu de celle que l'éther, employé dans les mêmes proportions de volumes relatifs, a enlevée à une solution aqueuse d'acide succinique de même titre acide que le vin (3,7 p. 100).

(*c*) Les acides monobasiques et solubles dans l'eau, distillent avec la vapeur de cette substance. On les rencontre en effet dans la distillation du vin ; mais leur proportion ne s'élève pas à un demi-gramme par litre, à moins que le vin n'ait subi quelque altération.

Si les acides monobasiques sont si peu abondants, les acides polybasiques constituent nécessairement la presque totalité des acides du vin. L'acide succinique libre, signalé par MM. Schmidt et Pasteur, est facile à manifester en agitant le vin avec son volume d'éther : l'extrait fourni par l'évaporation de l'éther ne tarde pas à se remplir de cristaux. — L'acide tartrique existe dans la crème de tartre ; mais la proportion de cet acide ne dépasse pas, en général, celle qui est contenue dans le bitartrate de potasse, d'après les recherches que j'ai faites sur son dosage, en commun avec

M. de Fleurieu. — L'acide malique a été signalé, etc. — Tous ces acides, succinique, tartrique, malique, etc., sont des acides polybasiques. Ce fait conduit à des conséquences intéressantes et que je vais développer, relativement à la nature des éthers contenus dans le vin.

2° *Quelle réaction les acides polybasiques exercent-ils sur une solution alcoolique étendue ?*

J'ai reconnu que les acides polybasiques, et nommément les acides tartrique et succinique, réagissant en petite quantité sur un mélange de 90 parties d'eau et de 10 parties d'alcool, donnent principalement naissance à des éthers acides, tels que l'acide éthylsuccinique, l'acide éthyltartrique, etc. La proportion d'éther neutre formée dans ces conditions est faible, et moindre que le vingtième du poids de l'éther acide.

Une liqueur plus concentrée, renfermant :

Eau	60,2
Alcool	28,0
Acide tartrique	11,8

a été chauffée à 135° pendant quarante-quatre heures, en vase scellé à la lampe.

Au bout de ce temps elle renfermait :

Acide tartrique libre	5,1
Acide tartrique changé en acide éthyltartrique	5,7
Acide tartrique changé en éther tartrique	1,0

Un douzième de l'acide a donc été changé en éther neutre, puis une moitié changée en acide éthyltartrique. Ces chiffres donnent une idée de la marche générale des phénomènes, toutes les fois du moins qu'on n'opère pas par une distillation qui changerait les proportions relatives des corps mis en présence.

3° *Quelle est la proportion des éthers neutres contenus dans le vin?*

Sans être en mesure de résoudre ce problème d'une manière rigoureuse, je vais montrer que l'on peut se former une idée *a priori* de cette proportion, d'après les données précédentes, et je vérifierai si cette notion est conforme à l'expérience. Commençons par la notion *a priori*.

Soit un vin contenant par litre $0^{gr},4$ d'acides acétique et analogues, et 5 grammes d'acides succinique, tartrique et analogues, nombre que l'expérience fournit en effet dans certains cas. Admettons que le rapport de poids entre l'alcool et l'eau soit celui de 1 : 10. Admettons encore que le vin ait été conservé depuis plusieurs années, et que la formation des éthers y soit accomplie. Supposons enfin que les quantités d'acides monobasiques et polybasiques éthérifiés soient proportionnelles aux poids équivalents de ces acides : c'est l'hypothèse la plus incertaine ; elle aurait besoin d'être vérifiée par des expériences directes, mais il est nécessaire de la faire pour se former une première idée des phénomènes : on verra, d'ailleurs, que les faits observés concordent assez bien avec cette idée.

D'après cette hypothèse et la formule donnée plus haut, le poids de l'acide acétique éthérifié sera égal à $0^{gr},057$, et le poids des acides succinique et analogues éthérifiés sera égal à $0^{gr},70$ environ. Sur ces $0^{gr},70$, le poids neutralisé dans les éthers acides sera de $0^{gr},67$, et le poids neutralisé dans les éthers neutres de $0^{gr},03$ environ. Rapportons ces résultats à l'alcool combiné dans les divers éthers, pour plus de clarté, et nous trouverons :

	gr.
Alcool combiné dans les éthers acides, environ...	0,46
Alcool combiné dans les éthers neutres des acides polybasiques....................................	0,02
Alcool combiné dans les éthers des acides monobasiques....................................	0,04

Le rapport entre l'alcool engagé dans les éthers acides et

l'alcool engagé dans les éthers neutres, serait donc celui de 46 : 6 = 8/1 environ. *A priori* les éthers acides doivent donc prédominer dans le vin. La proportion des éthers neutres serait telle, d'après ces calculs, que dans le vin ci-dessus l'alcool engagé dans cet ordre de composés s'élèverait à 1/16 000 du poids du vin, à 1/1 600 du poids de l'alcool total.

Ces résultats sont conformes à l'expérience, sinon comme valeurs absolues, au moins comme signification générale. En effet, je me suis assuré que dans le vin de Pomard (1858), à bouquet très développé, le poids de l'alcool contenu dans les éthers neutres est inférieur à $0^{gr},066$, soit 1/15 000 du poids du vin ;

Dans le vin de Médoc (1858), le poids de l'alcool non éthérifié est inférieur à $0^{gr},66$, soit 1/15 000 ;

Dans le vin de Saint-Emilion (1857), le poids de cet alcool est inférieur à $0^{gr},083$, soit 1/12 000 ;

Dans le vin de Formichon (Beaujolais-1860), le poids de l'alcool étudié est inférieur à $0^{gr},033$, soit : 1/30 000.

Ces nombres montrent combien est petite la proportion des éthers neutres contenus dans le vin : la nature individuelle de principes aussi peu abondants échappe à nos moyens actuels d'analyse.

Ces dosages ont été effectués par le procédé suivant. Je prends un demi-litre de vin; j'en sature les acides aussi exactement que possible par la potasse, avec un très léger excès d'alcali ; et j'agite aussitôt la liqueur avec 250 centimètres cubes d'éther pur, récemment digéré et rectifié sur la chaux vive. Je décante et je filtre l'éther qui surnage, et qui doit contenir la presque totalité des éthers purs : je l'introduis dans un tube de verre très fin, effilé à l'avance. J'ajoute 10 centimètres cubes d'une solution titrée de baryte, je scelle et je chauffe le tube à 100° pendant une centaine d'heures. Au

bout de ce temps je titre de nouveau la baryte. La perte de titre serait proportionnelle au poids de l'alcool contenu dans les éthers neutres du vin, si ces éthers neutres étaient les seules substances capables de saturer les alcalis, parmi celles que l'éther hydrique enlève au vin neutralisé (1).

En effet j'ai vérifié que $0^{gr},100$ d'éther acétique du vin dans 100 centimètres cubes d'un mélange de 10 volumes d'alcool et de 90 volumes d'eau, peuvent être dosés exactement par la méthode ci-dessus.

Malheureusement l'extrait éthéré du vin neutralisé renferme diverses substances distinctes des éthers neutres, et capables de saturer la baryte. C'est pourquoi la perte de titre de la solution alcaline chauffée avec le vin, représente une limite maximum, au-dessous de laquelle le poids de l'alcool combiné dans les éthers neutres demeure compris.

Terminons par quelques appréciations relatives à l'influence exercée sur les qualités du vin, soit par la présence des éthers neutres, soit par la présence des éthers acides.

Les éthers neutres sont les seuls qui émettent des vapeurs à la température ordinaire, et qui soient par conséquent susceptibles d'influer sur l'odeur des vins. J'ajouterai même que les éthers des acides monobasiques, de beaucoup les plus volatils, doivent exercer ici la principale influence. Mais le bouquet odorant des vins est une chose complexe, et je reviendrai sur ce point dans la septième partie du présent chapitre.

Les éthers acides, au contraire, sont généralement fixes et à peu près sans action sur l'odorat. Mais ils peuvent et doivent agir sur le goût, aussi bien que les éthers volatils. C'est à la

(1) J'ai toujours été obligé de corriger cette perte de celle qu'un volume égal du même éther, chauffé dans les mêmes conditions avec la baryte, faire éprouver à un alcali ; car je n'ai pu me procurer d'éther absolument privé de toute action sur la baryte.

formation lente des éthers, et surtout des éthers acides, que je suis porté à attribuer la fusion des goûts multiples et de durée inégale que présentent les vins récents, lesquels goûts se transforment en cette saveur continue, dite *fondue*, qui appartient aux mêmes vins, après quelques années de conservation.

Les faits et les considérations que je viens de développer assignent des limites déterminées à l'influence que la formation des éthers peut exercer sur le bouquet des vins. Ils montrent en même temps que cette formation, à la fois si lente et si peu dépendante de l'influence de l'air, ne saurait expliquer les changements profonds et rapides que le goût du vin éprouve, lorsque ce liquide est soumis à l'action de la chaleur, ou exposé au contact de l'air sur une large surface. Il est nécessaire de faire intervenir ici, pour expliquer le bouquet des vins, un autre ordre d'idées et d'expériences.

Les unes de ces expériences sont relatives à l'action que l'oxygène de l'air exerce sur les vins, étude qui a dû être précédée par celle des gaz contenus dans les vins; les autres expériences concernent un principe nouveau et très altérable que j'ai découvert dans les vins, et auquel j'attribue un rôle fondamental dans les altérations du bouquet. — Ajoutons, d'ailleurs, que les faits qui vont suivre n'ont été déterminés que sur des vins à bouquet très altérable, et surtout sur des vins de Bourgogne. Les vins liquoreux et peu altérables du Midi donneraient lieu sans doute à des considérations fort différentes; mais, dans des questions aussi compliquées, il faut diviser les problèmes, pour pouvoir en aborder la solution.

CHAPITRE II

GAZ DISSOUS DANS LE VIN. — OXYDATION

PREMIÈRE PARTIE

Gaz dissous dans le vin.

I. — Nous avons examiné les gaz dissous dans le vin, principalement en opérant sur deux vins rouges de Bourgogne, savoir: le vin de Formichon de 1859, conservé en bouteilles depuis trois ans, et sur le vin de Clos-Saint-Jean, 1858. Ces gaz sont:

1° L'acide carbonique: facile à constater et à doser. On le déplace à froid, pour un courant suffisamment prolongé d'azote, que l'on dirige ensuite à travers de l'eau qui absorbe la vapeur d'alcool; à travers de l'acide sulfurique pour le dessécher, dessiccation complétée au moyen d'un tube rempli de ponce sulfurique: puis à travers un tube de Liebig contenant de la potasse concentrée, et suivi lui-même d'un petit tube à potasse solide. L'accroissement de poids des deux derniers tubes fournit le poids de l'acide carbonique renfermé dans un volume déterminé de vin.

La proportion de ces acides varie dans un vin donné et va en diminuant à mesure que l'on s'éloigne de l'époque de la fermentation. Elle était très faible dans le vin susnommé;

2° L'azote: sa proportion a été trouvée égale à environ 30 centimètres cubes par litre du vin ci-dessus;

L'azote a été isolé par la méthode de déplacement à froid, en agitant le vin à plusieurs reprises, dans une éprouvette sur le mercure, avec son volume d'acide carbonique absolument pur, et en absorbant ensuite ce dernier par la potasse concentrée.

Il est nécessaire d'opérer à froid, pour éviter toute réaction provoquée par la chaleur entre le liquide et les gaz qu'il tient en dissolution. Autrement, le fait qui va suivre perdrait toute sa valeur.

En effet, nous n'avons pas trouvé trace d'oxygène dans les vins analysés, vins préparés et mis en bouteilles depuis plusieurs années. Ces vins étaient d'ailleurs parfaitement transparents, et présentaient toutes les propriétés du vin en bon état de conservation.

L'absence de l'oxygène a été vérifiée sur divers autres vins.

L'absence de l'oxygène dans les vins n'avait jamais été signalée jusqu'ici, à notre connaissance, dans aucune publication imprimée; elle s'accorde avec certaines observations inédites de Boussingault, que ce savant nous a fait connaître verbalement, après notre propre publication. C'est un fait très important: il s'accorde avec l'existence des principes oxydables qui seront signalés plus loin, et avec la prompte altération que les vins ordinaires subissent sous l'influence de l'air.

Mais avant de parler de ces nouvelles expériences, il est nécessaire de justifier l'emploi du mercure dans nos expériences, cet emploi ayant été l'objet de plusieurs critiques. J'ai fait à cet égard les vérifications suivantes :

Le mercure exerce-t-il quelque action chimique sur le vin? C'est là une question qui m'a paru mériter d'être discutée par des expériences précises. En effet, s'il est possible à la rigueur

d'étudier l'action des gaz sur le vin sans faire intervenir le mercure, et si les résultats que j'ai obtenus dans l'étude de l'oxydation du vin sont indépendants de cette cause d'erreur, cependant les mesures numériques ne s'effectuent pas commodément sans l'intervention du mercure. Voici comment j'ai opéré pour étudier l'action du mercure sur le vin :

1° J'ai pris une bouteille de vin de Thorin (1858), le même sur lequel j'avais fait les premières observations relatives à l'oxydation du vin ; j'y ai versé 3 kilogrammes environ de mercure ; j'ai bouché ; j'ai agité vivement pendant un quar d'heure ; puis j'ai laissé la liqueur s'éclaircir, ce qui a exigé une nuit de repos ; un repos moins prolongé risquerait de laisser du mercure en suspension.

Le lendemain le vin a été goûté : il avait conservé son bouquet et sa saveur normales. — Durant l'expérience aucun gaz ne s'était dégagé. — Le mercure, bien que parfaitement éteint, avait conservé son éclat métallique.

Enfin le vin étant filtré ne retenait pas la moindre trace de mercure, soit en dissolution, soit en suspension.

Ces faits prouvent que le mercure et le vin de Thorin, dans les conditions de simple contact, n'exercent aucune action réciproque.

2° Cette action a-t-elle lieu avec le concours de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène ? En d'autres termes le vin, en présence de l'oxygène ou de l'air, et à l'instar de l'essence de térébenthine, détermine-t-il l'oxydation du mercure ? Pour m'en assurer j'ai fait les quatre essais suivants :

Action de l'air sur le vin sans mercure ;

Action de l'air sur le vin en présence du mercure ;

Action de l'air et du mercure sur le vin saturé d'air :

Action de l'air sur le vin préalablement agité avec du mercure, puis séparé de ce métal.

A. — Un flacon de 250 centimètres cubes a été rempli rapidement de vin de Thorin ; j'ai enlevé 20 centimètres cubes de vin qui ont été remplacés par de l'air ; j'ai fermé le flacon et j'ai agité vivement pendant dix minutes à la température de 8° environ.

Au bout de ce temps j'ai extrait l'atmosphère gazeuse contenue dans le flacon, au-dessus du liquide, et j'en ai fait l'analyse ; j'ai trouvé sur 100 volumes :

$$CO^2 = 4{,}3$$
$$O = 14{,}3$$
$$Az = 81{,}4$$

B. — Un flacon de 260 centimètres cubes a été rempli de vin de Thorin, j'y ai versé 10 centimètres (140 grammes) de mercure, j'ai enlevé 20 centimètres cubes de vin qui ont été remplacés par de l'air, j'ai agité le tout pendant dix minutes ; l'expérience s'est faite en même temps que la précédente et dans les mêmes conditions.

J'ai extrait l'atmosphère gazeuse contenue dans le flacon, j'en ai fait l'analyse, et j'ai trouvé sur 100 volumes :

$$CO^2 = 4{,}3$$
$$O = 14{,}1$$
$$Az = 81{,}6$$

Ces nombres peuvent être regardés comme identiques aux précédents. Ils prouvent que le mercure a été sans influence sur la quantité d'oxygène absorbée par le vin.

C. — Voulant pousser plus loin et vérifier si l'action de l'air seul donnait naissance à quelque produit capable de déterminer ensuite l'oxydation simultanée du vin et du mercure, j'ai pris une bouteille de Thorin ; j'ai retiré le quart du liquide qu'elle contenait, c'est-à-dire que j'y ai introduit le quart de son volume d'air ; j'ai bouché la bouteille et je l'ai agitée vive-

ment pendant un quart d'heure, puis j'ai laissé reposer pendant toute la nuit. Le lendemain le vin était en grande partie éventé; j'ai laissé la bouteille débouchée pendant quelque temps afin de compléter autant que possible la saturation du vin par le gaz de l'air, puis j'ai rempli avec ce vin un flacon de 260 centimètres cubes, j'y ai versé 140 grammes de mercure, j'ai enlevé 20 centimètres cubes de vin et j'ai agité pendant dix minutes, dans les mêmes conditions que précédemment. Voici la composition de l'atmosphère gazeuse surnageante :

$$CO^2 = 3,0$$
$$O = 20,4$$
$$Az = 76,6$$

L'oxygène et l'azote sont précisément dans les mêmes proportions que dans l'air. Un peu d'acide carbonique s'est dégagé, à la vérité; mais l'azote et l'oxygène qui l'ont remplacé dans la liqueur ne représentent qu'une fraction insignifiante du volume de ce gaz. Par suite leur rapport dans cette atmosphère n'a pas changé.

En résumé, il résulte de cette expérience que l'action de l'air sur le vin ne donne lieu à aucun produit capable de déterminer ultérieurement l'oxydation du mercure.

D. — Un flacon de 25 centimètres cubes a été rempli avec du vin de Thorin qui avait été agité à l'avance avec le mercure, et laissé pendant un jour en contact avec cette substance, sans le contact de l'air. On a enlevé 20 centimètres cubes de vin, qui ont été remplacés par 20 centimètres cubes d'air; on a agité pendant dix minutes, dans les mêmes conditions que ci-dessus. Au bout de ce temps l'atmosphère du flacon renfermait :

$$CO^2 = 4,1$$
$$O = 15,0$$
$$Az = 80,9$$

Ce sont là des nombres qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux des expériences A et B ; ils prouvent que le contact préalable du vin avec le mercure ne communique pas au vin la propriété de s'oxyder ultérieurement d'une manière spéciale.

Comme dernier contrôle, je me suis assuré que le vin, agité avec l'oxygène et le mercure simultanément ou successivement, puis filtré, ne retient pas trace de mercure en dissolution. Il en est de même du vin agité avec l'air et le mercure simultanément ou successivement. Le mercure éteint dans ces derniers essais a été réuni et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée : il a fini par se rassembler jusqu'au dernier globule en une masse métallique et brillante. L'eau de lavage filtrée ne retenait aucune trace de mercure.

En résumé, entre le mercure et le vin de Thorin, avec ou sans le concours de l'air ou de l'oxygène pur, dans les conditions de mes expériences il n'y a pas d'action réciproque.

II. — Les expériences précédentes conduisent à diverses conclusions, qui me paraissent mériter d'être signalées, principalement pour ce qui concerne les quantités d'acide carbonique qui demeurent en dissolution dans les vins conservés depuis quelques années, et la proportion de ce gaz qui se dégage par suite du contact du vin avec une atmosphère limitée.

On a indiqué plus haut une méthode directe de dosage de l'acide carbonique dissous ; mais la quantité d'un volume d'acide carbonique dissoute par de simples mesures de volume dans un vin peut être évaluée indirectement, en mettant un volume connu de ce vin en contact avec un volume également connu d'air ou d'un autre gaz. On sait en effet que dans les conditions qui viennent d'être définies, il existe un rapport constant

entre la quantité d'acide carbonique qui demeure dissoute, et celle qui se dégage dans l'atmosphère gazeuse mise en contact.

Ce rapport constant dépend du coefficient de solubilité, α, et des volumes relatifs du liquide V, et de l'atmosphère gazeuse V_1. — On peut écrire en général ce rapport constant sous la forme suivante :

$$V_1 : V\alpha.$$

Cette formule est d'un emploi très commode dans les calculs.

J'admettrai pour faire les calculs que 100 centimètres cubes de vin de Thorin dissolvent à 8 degrés 140 centimètres cubes d'acide carbonique. Ceci posé, on trouve, par une expérience convenable, analogue à l'expérience A, qu'un litre du vin examiné renfermait environ 70 centimètres cubes d'acide carbonique. Comme le vin avait été primitivement, lors de sa fermentation, saturé d'acide carbonique, on voit que ce gaz avait diminué dans une proportion énorme, par suite de la diffusion lente opérée entre le vin et l'air atmosphérique, dans l'espace de cinq années. J'ai appelé, plus haut, l'attention sur le décroissement progressif de l'acide carbonique contenu dans les vins au fur et à mesure de leur conservation. Dans les vins de Bourgogne un peu vieux que j'ai examinés, je n'ai jamais trouvé plus de 250 centimètres cubes d'acide carbonique par litre. Le plus souvent la proportion de ce gaz est beaucoup moindre. Cette diminution progressive de l'acide carbonique exerce une influence indubitable sur le goût du vin, en diminuant la saveur piquante et acidule qui résulte de la présence de l'acide carbonique.

Au début, cette déperdition s'effectue sur une très large échelle, parce que l'atmosphère ambiante ne renferme pour ainsi dire pas d'acide carbonique, et aussi parce que la

moindre quantité d'air qui pénètre dans les tonneaux, détermine en se dissolvant dans le vin le dégagement d'un volume supérieur au sien d'acide carbonique. La même remarque s'applique aux soutirages, comme je le montrerai plus loin. Cette influence concourt certainement à expliquer quelques pratiques usitées dans la conservation du vin. En effet, j'ai appris qu'en Bourgogne les tonneliers s'assurent de temps en temps si leur vin se conserve bien, en ouvrant la bonde du tonneau, laquelle doit se soulever aisément et avec un bruit de souffle. Ce bruit signifie qu'il y a dans le tonneau un excès de pression, lequel peut être dû aux gaz des fermentations consécutives, mais aussi à l'acide carbonique dégagé par les petites quantités d'air qui pénètrent, soit par endosmose, soit accidentellement, dans les tonneaux. Il résulte encore de cette remarque que le volume de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène, qui entre en contact avec le vin durant sa conservation, ne peut pas être évalué d'après les vides des tonneaux constatés par le remplissage.

Si l'influence de l'air sur la proportion d'acide carbonique contenue dans le vin est très marquée au début, par contre elle devient à peu près insignifiante lorsqu'elle s'exerce sur un vin déjà fait. C'est ainsi que dans les expériences ci-dessus (C), un litre de vin agité avec le quart de son volume d'air, puis abandonné en contact avec lui pendant une nuit, et enfin laissé dans une bouteille débouchée, a perdu seulement 20 centimètres cubes d'acide carbonique sur 70 qu'il renfermait d'abord. Une perte aussi faible influe peu sur le goût. J'insiste sur ces faits, parce qu'ils prouvent que les variations de l'acide carbonique n'entrent que pour une bien faible part dans les variations de goût du vin ancien mis en vidange.

DEUXIÈME PARTIE

Action de l'oxygène sur les vins.

J'ai opéré principalement sur les vins de Bourgogne dont la vinification proprement dite était achevée, tous d'ailleurs bien authentiques, et que M. P. Thénard a eu l'obligeance de mettre à ma disposition. Après avoir vérifié que ces vins (Clos Saint-Jean, 1858; Thorin, 1858) renfermaient seulement de l'azote et de l'acide carbonique, sans oxygène, je les ai saturés d'oxygène, par agitation brusque sur le mercure, de façon à prévenir toute évaporation.

Leur bouquet a disparu presque aussitôt, pour faire place à une odeur nouvelle et modifiée ; elle se rapproche du vin répandu, c'est-à-dire d'une odeur de vinasse des plus désagréables, d'après mon jugement et celui de divers dégustateurs ; d'autres personnes l'ont comparée à celle d'un vin renfermé dans une futaille neuve et mal avinée. Sans insister davantage sur le caractère de cette altération, qui peut être appréciée diversement, je me bornerai à établir que ladite altération est bien due à l'oxygène. En effet :

1° Les mêmes vins, saturés d'acide carbonique et agités avec ce gaz sur le mercure de la même manière, n'ont éprouvé aucune modification sensible dans leur bouquet ;

2° Toute action spéciale du mercure dans les conditions de l'expérience est d'ailleurs exclue par les vérifications exposées précédemment ;

3° L'influence de l'agitation elle-même est également éliminée par cette simple précaution de laisser reposer le vin jusqu'à ce qu'il soit complètement éclairci, avant de le déguster. J'ai dit plus haut que cette précaution avait suffi pour démontrer que le mercure n'exerce aucune influence ; elle

s'applique aussi au vin saturé d'acide carbonique par agitation sur le mercure.

L'oxygène de l'air produit, aussi bien que l'oxygène pur, l'altération dont il s'agit, comme le prouve l'expérience suivante que chacun peut répéter sans appareils spéciaux.

Prenez une bouteille de bon vin de Bourgogne, tel que Volnay ou Thorin, et une seconde bouteille vide et bien propre ; versez dans la seconde bouteille un dixième environ du contenu de la première. Laissez la première bouteille en repos et agitez vivement la seconde pendant un quart d'heure, de façon à mélanger continuellement le liquide et l'air qu'elle renferme. Au bout de ce temps, goûtez comparativement les liquides contenus dans les deux bouteilles, ou, mieux encore, faites-les goûter à une personne non prévenue.

Cette expérience n'est autre chose que la traduction de l'opinion commune sur le vin *éventé*. J'ajouterai que, pour me mettre à l'abri de toute illusion personnelle, après avoir soumis un vin de Thorin aux diverses influences de l'air et de l'oxygène, j'ai enfermé les échantillons dans des flacons bouchés à l'émeri, étiquetés seulement avec des numéros, et je les ai envoyés à l'un de mes amis, expérimenté en ces matières et bien connu du monde scientifique. Une indisposition l'ayant empêché de déguster lui-même, il envoya sans m'en prévenir les flacons à l'un des dégustateurs les plus renommés de Paris, M. Alain, ancien négociant, qui aussitôt reconnut les plus grandes différences, plaçant en première ligne et sans hésitation le vin naturel, condamnant au contraire comme mauvais et profondément altéré le vin qui avait été agité avec de l'oxygène (sans mercure), et classant entre deux les échantillons sur lesquels j'avais fait simplement réagir de l'air.

Avant d'insister sur le caractère véritable de ces modifica-

tions produites dans les vins, par l'air ou par l'oxygène pur, il est nécessaire de les préciser par des mesures. En étudiant de plus près cette réaction de l'oxygène pur, j'ai trouvé que :

1° L'oxygène se dissout d'abord sans entrer en combinaison. Mais cet état de simple dissolution dure à peine quelques instants;

2° Au bout de trois ou quatre minutes on trouve que 10cc,5 d'oxygène, c'est-à-dire les 23 de la quantité absorbée par un litre de vin dans mon expérience, ont complètement disparu, et ne peuvent plus être déplacés par l'acide carbonique. Ce volume d'oxygène entré en combinaison définitive suffit pour altérer fortement le bouquet d'un litre de vin de Thorin (1858);

3° A cette première absorption rapide, succède une absorption de plus en plus ralentie. Au bout de deux jours, 10 centimètres cubes d'oxygène par litre de vin sont de nouveau entrés en combinaison; puis 4 à 5 centimètres cubes, dans le cours des deux jours suivants, etc. En même temps, la teinte rouge du vin est devenue plus vive, et la matière colorante bleue a paru se brûler.

L'absorption définitive de l'oxygène par le vin est accélérée par l'élévation de la température; elle est rendue presque instantanée par l'addition d'un alcali.

En général toutes les fois qu'un vin de Bourgogne déjà fait et analogue aux précédents, est soumis à l'influence brusque de l'oxygène par agitation, et conserve l'oxygène à l'état de simple dissolution, et sans l'absorber définitivement, au delà d'un certain temps dont la durée varie avec la nature du vin et de la température, c'est pour moi et pour les dégustateurs habiles que j'ai consultés, un vin dénaturé. C'est d'ailleurs un fait vulgaire que l'altération du bouquet du vin répandu ou laissé au contact de l'air. Je me borne à l'expliquer.

J'arrive à d'autres remarques qui concernent l'action de l'air sur le vin. L'action chimique de l'air sur le vin par voie d'agitation brusque, a été dans mes essais beaucoup plus lente que celle de l'oxygène. En effet, tandis que le vin de Thorin en contact avec l'oxygène pur, absorbe avec combinaison définitive 10 centimètres cubes de ce gaz dans l'espace de quelques minutes, le même vin en contact avec l'air ne se combine définitivement, dans l'espace de dix minutes, qu'avec 1 à 2 centimètres cubes d'oxygène. Aussi le vin, agité avec un petit volume d'air, avec le cinquième du volume du vin, par exemple, n'éprouve dans l'espace de quelques minutes qu'une altération incomplète : le bouquet s'affaiblit, comme si le vin était étendu d'eau. L'altération définitive du vin sous l'influence de l'air exige un contact beaucoup plus prolongé, ou, dans un temps très court, l'emploi d'un volume d'air notablement plus grand. Cette différence entre l'action de l'oxygène libre et celle de l'oxygène de l'air est facile à expliquer. En effet, l'oxygène libre se dissout tout d'abord dans le vin en proportion suffisante pour fournir à cette oxydation assez rapide qui modifie le bouquet. Au contraire, l'oxygène de l'air ne se dissout que dans une proportion insuffisante, en raison de sa tension cinq fois moindre. Ce n'est qu'au fur et à mesure de sa combinaison définitive avec le vin, que l'oxygène de l'atmosphère ambiante peut se dissoudre à son tour, en remplacement de celui qui a disparu. La lenteur de cette dissolution progressive vient donc s'ajouter à celle de la réaction elle-même.

Entre les faits que je viens d'exposer relativement à l'action de l'air et de l'oxygène sur le vin, je dois faire une distinction tout à fait essentielle. Parmi ces faits, les uns reposent sur des données numériques, les autres sur des appréciations de goût.

Les premiers, tels que la combinaison chimique du vin avec l'oxygène, la présence de certains principes très oxydables dans les vins et dans leur extrait éthéré (voir plus loin, etc.), sont faciles à vérifier et placés hors de toute contestation.

Quant aux modifications utiles ou nuisibles que cette oxydation apporte à la saveur et au bouquet des vins, elles ne sauraient évidemment être précisées de la même manière. Il est tel pays de France que je pourrais citer, où l'on recherche les vins presque usés, tandis que dans d'autres régions on préfère les vins dans un état d'oxydation moins avancée. Des goûts et des couleurs, d'après le proverbe, il ne faut pas discuter.

Cependant, quelles que soient les divergences inévitables entre les opinions fondées sur des goûts individuels, divergences qui pourraient être accrues par la saveur spéciale que possède le vin saturé d'oxygène, il me paraît difficile de contester ce fait que l'action brusque, soit de l'air, soit de l'oxygène, employés en excès, affaiblit certaines qualités du vin, principalement celles que diverses personnes désignent sous le nom impropre de force en goût alcoolique. Au cas où l'action de l'air s'exerce dans l'espace de quelques minutes, je ne vois pas d'ailleurs comment on pourrait l'expliquer autrement que par une action de l'oxygène.

Une autre cause de divergence résulte de la nature incomplète de l'altération produite par l'oxygène. En effet, le bouquet du vin de Bourgogne et analogues renferme deux ordres de principes : les uns sont peu ou point oxydables, les autres sont comparables à des aldéhydes (voir plus loin), et très oxydables. Dans un vin oxydé ces derniers seuls sont modifiés, tandis que les éthers subsistent, ainsi que le goût qui leur correspond. Les vins seront donc plus ou moins modifiés par l'oxygène, suivant que les principes oxydables ou les éthers prédomineront dans le bouquet.

Ce n'est pas tout : parmi les corps de l'ordre des aldéhydes, il en est qui ne prennent d'abord l'oxygène que d'une façon transitoire, pour le céder plus lentement à d'autres principes, en se régénérant eux-mêmes. C'est ce qui fait que certains vins, légèrement modifiés par le contact de l'air, puis replacés en vase clos par la clôture des bouteilles et des tonneaux, reprennent au bout de quelques heures une partie de leur bouquet.

En tout cas, comme application des idées développées plus haut, j'opposerai aux vins de Bourgogne, facilement oxydables et riches en aldéhydes, les vins vieux et liquoreux du Midi, dont le bouquet ne renferme que fort peu de principes facilement oxydables, mais au contraire une proportion plus notable d'éthers, parce qu'ils sont plus riches en alcool. Aussi ne sont-ils guère sensibles à l'influence directe et immédiate de l'oxygène atmosphérique.

C'est pourquoi, pour définir complètement ma pensée, je dois dire qu'en parlant de l'altération des vins par l'oxygène, je parle seulement des vins déjà faits, vinifiés, et de ceux que j'ai étudiés, tels que Thorin, Volnay et analogues, bien que je regarde mes résultats comme applicables à beaucoup d'autres vins.

Les vins obtenus par une fermentation récente se comportent un peu autrement, l'oxydation commençant par y détruire certains principes de l'ordre du tannin, qui donnent au vin de la verdeur. Par suite, le vin s'adoucit, devient plus agréable. Ce sont ces effets lents qui tendent à améliorer le vin récemment fabriqué, et à le vieillir. Plus tard, l'oxygène au contraire l'altère et l'use.

Les phénomènes que je viens de décrire me paraissent comporter de nombreuses applications, soit à l'emploi du vin comme aliment, soit aux pratiques usitées dans sa conservation.

Ils prouvent en effet avec quel soin le vin, une fois fait, doit être préservé de l'action de l'oxygène de l'air. Cependant la présence d'une petite quantité d'oxygène paraît utile au développement initial du bouquet; mais plus tard, à mon avis, elle ne saurait être que nuisible. Énumérons quelques-uns des effets connus, que l'action de l'oxygène peut expliquer :

1° Ces expériences expliquent la présence de l'azote et l'absence de l'oxygène dans le vin. En outre, lorsque le liquide, n'étant pas contenu dans des vases scellés à la lampe, échange plus ou moins lentement, suivant la nature des vases, les gaz qu'il renferme, contre ceux de l'atmosphère. De là cet appauvrissement graduel en acide carbonique, signalé plus haut; de là aussi la présence de l'azote de l'air qui le déplace peu à peu, tandis que l'oxygène, absorbé par le vin, ne tarde pas à y disparaître ;

2° C'est à la pénétration lente de l'oxygène dans les bouteilles, que je suis porté à attribuer la destruction totale que le bouquet de tout vin éprouve à la longue. Cette pénétration s'opère d'une manière nécessaire dans tout vase qui n'est pas scellé à la lampe, non seulement parce que les bouchons laissent filtrer au dedans de l'oxygène du dehors, à mesure que l'oxygène intérieur s'absorbe : c'est là un phénomène de diffusion que l'on ralentit en cachetant les bouteilles, mais il y a une autre cause qui accélère les échanges, ce sont les variations de pression des gaz intérieurs, lesquelles résultent des dilatations et des contractions du liquide sous l'influence des changements dans la température. Les variations continuelles de pression de l'atmosphère empêchent même aucun équilibre permanent de s'établir entre les gaz intérieurs et l'air extérieur, et déterminent des échanges continus entre ces deux régions.

De ces deux causes résultent des échanges nécessaires entre

l'atmosphère générale et l'atmosphère confinée des bouteilles. C'est sans doute pour rendre ces échanges plus difficiles par l'interposition d'une couche liquide, que l'on a l'habitude de tenir les bouteilles couchées, et la surface intérieure des bouchons noyée dans le liquide. Mais les échanges ne s'en produisent pas moins, plus lentement à la vérité, entre les gaz de l'atmosphère et les gaz dissous dans le vin.

Pour analyser complètement les effets qui résultent de cette pénétration lente de l'oxygène, il est nécessaire de remarquer que la quantité d'oxygène nécessaire pour détruire le bouquet d'un litre de vin dans ces conditions, c'est-à-dire par diffusion, est beaucoup plus considérable que la quantité suffisante pour l'anéantir sous l'influence d'une agitation brusque. En effet, l'oxygène, nous l'avons dit, est absorbé de deux manières par le vin : il y a d'abord une absorption rapide, qui altère surtout le bouquet: puis il y a une absorption consécutive et de plus en plus lente, qui oxyde des principes d'une nature différente. Or lorsque la pénétration de l'oxygène est lente et que le liquide n'éprouve pas d'agitation, les premières couches atteintes doivent absorber toute la quantité d'oxygène possible, ou tout au moins une quantité supérieure à celle qui suffit pour en altérer le bouquet : ces premières couches protègent donc, jusqu'à un certain point, les couches consécutives contre l'action de l'oxygène, protection d'autant plus efficace que la diffusion qui fera pénétrer ensuite l'oxygène dans les couches profondes s'exerce plus lentement entre deux couches liquides qu'entre un gaz et un liquide.

En raison de la lenteur de cette oxydation, les produits oxydés tout d'abord peuvent éprouver ensuite et à peu près une combustion plus complète, et les principes qui n'ont pas été atteints au début peuvent se brûler plus tard. C'est ce qui arrive certainement pour les matières colorantes du vin,

ainsi que le montrent quelques-unes des observations précédentes, et aussi la décoloration des vins très anciens et usés, comme on dit, par une trop longue conservation.

La même cause intervient sans doute pour produire des différences entre l'odeur et le goût d'un vin *éventé* ou répandu, c'est-à-dire oxydé brusquement, et l'odeur et le goût d'un vin trop vieux et *usé*, c'est-à-dire oxydé très lentement. On sait en effet que, dans les vins qui sont usés, après avoir eu d'abord beaucoup de bouquet, la saveur ultime se rapproche de celle des vins liquoreux du Midi, à cela près que toute force a disparu.

Peut-être même la différence qui existe entre les vins liquoreux et les vins de nos climats, au point de vue du goût et de la stabilité, tient-elle à une cause du même ordre. Sous l'influence de la température élevée du Midi, les principes qui, dans nos climats, formeront plus tard le bouquet, peuvent être oxydés, soit dans le raisin même, soit dans le jus, au début ou à la fin de la fermentation, lorsque l'air intervient. De là, l'analogie de goût signalée plus haut entre ces vins liquoreux et nos bons vins usés; de là aussi la stabilité des premiers: assurée soit au point de vue du bouquet, par le fait d'une oxydation accomplie; soit au point de vue des fermentations ultérieures, par une richesse plus grande en alcool. Mais c'est là un sujet qui réclame une étude spéciale et approfondie.

Je rappellerai enfin que, dans ce qui précède, j'envisage seulement l'oxydation directe et sans intermédiaire des principes du vin par l'air : on sait que cette oxydation prend un tout autre caractère sous l'influence des mycodermes et des ferments. Mais c'est là une perturbation, une maladie des vins, comme on dit, dont je ne m'occupe point pour le moment.

3° C'est à cette même oxydation lente que sont dus en

partie les dépôts qui se forment dans le vin. L'oxydation des principes analogues à des aldéhydes, qui seront signalés plus loin, paraît donner naissance à une matière résineuse, qui s'unit avec une partie de la matière colorante et de la crème de tartre pour former une laque insoluble dans le milieu où s'opère la réaction. Il suffit d'étudier soit le tartre brut, soit les dépôts qui se produisent dans les bouteilles, soit les produits insolubles de l'évaporation des vinasses, pour justifier cette interprétation. Ainsi s'explique encore un fait que nous avons signalé, à savoir que la proportion de crème de tartre contenue dans les vins est souvent très inférieure à celle qui correspond à la solubilité normale de ce sel dans un simple mélange d'alcool et d'eau, de même titre que le vin. Cependant les parois des bouteilles, contenant les vins sur lesquels nous opérions, étaient tapissées par un dépôt de crème de tartre; mais ce sel était uni à des matières colorantes et résineuses, que tout le monde a pu voir.

4° Le goût de cuit des vins gelés provient sans doute en partie, sinon en totalité, du contact avec l'air que les vins éprouvent durant le soutirage; contact inévitable, qui s'opère sur une surface multipliée, mais dont les effets sont heureusement ralentis par l'abaissement de la température. De là, l'analogie qui existe entre cette saveur et celle d'un vin lentement oxydé.

5° Les soutirages que l'on a coutume de faire subir aux vins durant les premières années, comme au moment de sa mise en bouteille, sont peut-être utiles au début; mais par la suite, ils deviennent d'autant plus nuisibles que le vin se trouve en contact avec l'air plus longtemps et sur une plus grande surface; aussi cherche-t-on instinctivement à diminuer la surface et la durée du contact. Les effets fâcheux sont cependant moindres qu'on ne pourrait le craindre, parce que le vin

récent, étant saturé d'acide carbonique, en dégage une portion au contact de l'air; la pénétration d'un faible volume d'air dans le vin détermine le dégagement d'un volume beaucoup plus grand d'acide carbonique, en vertu des lois d'échanges gazeux par solubilité. Il se forme ainsi à la surface du vin une couche d'acide carbonique, qui se dissipe lentement et qui préserve en grande partie le liquide sous-jacent. Le même effet se produit dans les tonneaux et diminue l'influence des vides, qui résultent de l'évaporation et des variations de température.

6° L'altération du vin dans les bouteilles en vidange (1), la diminution du bouquet, bien connue des gourmets, dans les vins simplement transvasés, sont dus à l'action de l'oxygène.

7° La destruction complète du goût du vin par l'addition d'une eau minérale alcaline, telle que l'eau de Vichy, s'explique également par les faits précédents. Si l'eau minérale est en quantité suffisante pour rendre le mélange alcalin, elle détermine une absorption d'oxygène presque instantanée. Même en petite quantité, elle exerce encore une influence pernicieuse au moment du mélange, sur les points où elle se trouve momentanément en excès.

8° Il n'est pas jusqu'à l'addition de l'eau au vin, qui, loin d'être un simple mélange, comme on le croit en général, ne provoque une réaction capable d'altérer peu à peu le bouquet, en raison de l'oxygène dissous dans l'eau elle-même; un volume d'eau peut ainsi altérer le bouquet d'environ son propre volume de vin.

Mais je ne veux pas insister davantage sur les applications

(1) Sans parler de l'influence des fleurs ou mycodermes, qui peuvent s'y développer en quelques heures, surtout en été, et qui donnent lieu à un autre genre de phénomènes chimiques.

que chacun pourra faire de ces données, aux pratiques diverses de l'alimentation.

Les faits que je viens d'exposer sont particulièrement relatifs à la période durant laquelle le vin déjà fait se détruit lentement, en absorbant de l'oxygène. D'après des faits communiqués en 1864, par Pasteur, cette même absorption d'oxygène, s'opérant au début, déterminerait d'abord la vinification, c'est-à-dire la production des qualités que nous recherchons dans le vin. Le vin est donc à l'état d'oxydation continue, depuis le commencement jusqu'à la fin de son existence : c'est dans la période intermédiaire qu'il possède toutes ses qualités.

Des phénomènes analogues, dus à l'existence d'un principe oxydable du même ordre que celui du vin, mais plus volatil, me paraissent régler la formation et la durée du cidre. L'aldéhyde éthylique y joue d'ailleurs un rôle fort important. Il en est sans doute de même de diverses autres liqueurs fermentées, mais leur étude nous entraînerait trop loin.

En se conformant aux notions qui viennent d'être exposées, on pourrait, comme on l'a proposé, essayer de vieillir subitement le vin, sans arriver cependant à la destruction complète de ses qualités; mais il faut se hâter d'ajouter que sur les deux groupes de produits qui concourent à former le bouquet, on n'obtiendra ainsi, même dans l'hypothèse la plus favorable, qu'un seul groupe, celui des produits qui résultent de l'oxydation; mais on n'obtiendrait pas l'autre groupe, dû à des phénomènes d'éthérification, dont les lois fort différentes ont été exposées au début de ce travail. En se plaçant au terme opposé des métamorphoses, il est également utile de rappeler que, dans un vin usé, comme dans un cidre tué, les produits oxydables du bouquet ont seuls disparu ; mais les éthers

subsistent, tant que les proportions relatives d'eau, d'alcool et d'acide, ne sont pas changées.

TROISIÈME PARTIE

Essais pour isoler les principes dans lesquels réside le bouquet des vins.

Les faits exposés jusqu'ici montrent que le bouquet des vins dépend non seulement de la formation des éthers, mais aussi et plus encore, de certains phénomènes d'oxydation, que j'ai cherché à définir d'une manière générale.

J'ai fait quelques essais pour isoler les principes oxydables, dont les altérations sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène, c'est-à-dire de deux causes incapables de décomposer les éthers, répondent à celles du bouquet lui-même.

Les principes qui communiquent au vin la saveur vineuse peuvent être isolés, en effet, en agitant à froid, dans un vase rempli d'acide carbonique, le vin avec de l'éther ordinaire, préalablement purgé d'air à froid, par un courant d'acide carbonique. On décante ensuite l'éther et on l'évapore à une basse température, dans un courant d'acide carbonique, en évitant soigneusement l'intervention de la moindre bulle d'air. L'éther employé doit être tel que si on l'évapore seul dans les mêmes conditions, il ne laisse pas un résidu doué d'une odeur sensible, résultat qu'il n'est pas toujours facile de réaliser. On obtient ainsi un extrait, dont le poids est inférieur au millième de celui du vin. Le goût vineux et le bouquet se trouvent concentrés dans cet extrait ; tandis que la vinasse, privée d'éther au moyen d'un courant très prolongé d'acide carbonique, demeure à peu près dépourvue de bouquet, tout en conservant une saveur acide et alcoolique fort peu agréable.

L'extrait éthéré que l'on obtient ainsi s'altère avec une extrême facilité, sous l'influence des mêmes causes qui modifient le bouquet du vin. Pour peu qu'on le chauffe à 40 ou 50°, cet extrait prend un goût de cuit, semblable à celui du vin chauffé. Si l'on n'a pas exclu complètement l'air des appareils pendant l'évaporation, ou si on laisse l'extrait au contact de l'air, il se modifie aussitôt, en prenant le goût du vin répandu.

J'ajouterai que cet extrait représente à la fois l'odeur vineuse générale et l'odeur propre du vin sur lequel on opère.

Il est formé de divers principes, parmi lesquels j'ai observé les substances suivantes, communes aux divers vins de Bourgogne et de Bordeaux sur lesquels j'ai opéré :

1° Une petite quantité d'alcool amylique, qui passe à la distillation immédiatement après l'éther employé comme dissolvant;

2° Une huile essentielle insoluble dans l'eau, qui renferme sans doute l'éther œnanthique et les autres éthers neutres et peu volatils du vin;

3° Une petite quantité d'acide, dont on peut éviter la présence dans l'extrait éthéré, en saturant exactement le vin par la potasse avant de l'agiter avec l'éther. Seulement il faut, dans cette circonstance, opérer très rapidement, et saturer l'éther d'acide carbonique, aussitôt après qu'il a été décanté. Si l'on réussit à éviter l'altération du bouquet dans ces conditions, il représente avec une odeur plus suave qu'en opérant à la manière ordinaire. Mais l'addition d'un alcali au vin est une cause d'oxydation si active, qu'il est fort difficile d'opérer assez vite pour en prévenir les effets;

4° Une trace de matière colorante jaune, que l'on pourrait retenir à l'aide d'un alcali, comme ci-dessus.

Les divers principes cités jusqu'ici ne représentent pas les propriétés essentielles des vins ; mais il en est autrement du composé suivant;

5° Un principe neutre beaucoup plus important et dont la facile altération sous l'influence de l'air ou de la chaleur, répond à celle des vins. Ce principe ne se combine ni aux acides ni aux alcalis, du moins immédiatement. Il est liquide, presque fixe, quoique faiblement volatil avec la vapeur d'éther ou dans un courant prolongé d'acide carbonique. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'éther l'enlève à l'eau, même alcoolisée, comme il résulte du procédé suivi dans son extraction; mais le sulfure de carbone ne l'enlève pas à l'eau en proportion appréciable, quoique ce sulfure évaporé laisse aux vases l'odeur du principe précédent.

La chaleur altère ce principe avec une extrême promptitude, il se détruit dans un extrait exposé pendant quelque temps au contact de l'air. En raison de cette double propriété, on ne sera pas surpris de ne retrouver ce principe, ni dans l'alcool extrait du vin par distillation, ni dans les vinasses séparées dudit alcool.

L'oxydabilité de ce principe se manifeste également par ses réactions. En effet, il réduit à froid l'oxyde d'argent ammoniacal ; il précipite le tartrate cupropotassique, il brunit par la potasse, etc.

Toutes ces réactions se retrouvent en effet dans le vin, mais elles y sont dues, non seulement à l'existence du principe précédent, neutre et soluble dans l'éther, mais aussi, comme l'expérience le prouve, à l'existence d'autres principes que l'éther n'enlève pas au vin soit pur, soit rendu alcalin (glucoses, acide gallique, tannins, etc.).

Le principe que je viens de signaler est tout à fait distinct,

par sa fixité surtout, de l'aldéhyde ordinaire, signalé dans certains vins par divers observateurs, et que je n'ai point rencontré au cours de ces essais. Cet aldéhyde paraît n'exister que dans des vins en cours de fermentation acétique. Au contraire, le principe que je signale est caractéristique des vins de nos climats, dans leur état normal. D'après ses propriétés, il me paraît appartenir au groupe des aldéhydes très oxygénés, dérivés des alcools polyatomiques;

6° A la suite de cette substance, je citerai encore un principe peu volatil, dont l'odeur rappelle le vin d'une manière éloignée, et qui résiste à l'action de l'oxyde d'argent ammoniacal. Peut-être résulte-t-il de quelque transformation du corps précédent.

Je n'ai pas eu assez de matière pour soumettre ces divers principes à des essais suffisamment approfondis et pour en établir la nature chimique : ce qui se conçoit, attendu qu'un litre de vin fournit à peine quelques décigrammes d'extrait éthéré. D'ailleurs, l'extrême altérabilité du principe oxydable entrave beaucoup les recherches. Quelques centimètres cubes d'oxygène, introduits, soit en nature, soit à l'état de dissolution liquide, dans le cours de manipulations longues et compliquées, suffisent pour dénaturer ce principe. Quoi qu'il en soit, je crois avoir signalé des faits assez nombreux pour établir que les propriétés de ce principe doivent intervenir dans la plupart des phénomènes relatifs au goût vineux et au bouquet des vins.

La formation du bouquet, par une première absorption d'oxygène, et sa destruction ultérieure, par une absorption continuée, s'accordent fort bien avec l'existence d'un principe oxydable, analogue à un aldéhyde; un tel principe pouvant se former, en effet, par une première oxydation, et se détruire ensuite par une oxydation plus profonde.

En résumé, et sans sortir des résultats de l'expérience, dans l'étude du bouquet les phénomènes permanents ou lentement variables me paraissent dus surtout aux éthers, tandis que les variations brusques doivent être attribuées principalement aux principes oxydables.

CHAPITRE III

SUR LES CHANGEMENTS LENTS QUE LE VIN ÉPROUVE PENDANT SA CONSERVATION TRÈS PROLONGÉE (1879)

PREMIÈRE PARTIE

L'étude des changements lents que les principes organiques éprouvent sous les influences de l'air et de l'eau offre un intérêt tout particulier; mais les expériences sont rares et les observations exceptionnelles. Le vin cependant, liquide si fréquemment employé et conservé dans l'économie domestique, donne lieu à des facilités spéciales, également curieuses pour la théorie et pour les applications. J'ai examiné à ce point de vue un vin antique, conservé depuis quinze ou seize siècles.

Voici d'abord des résultats relatifs à des échantillons moins anciens, mais que j'ai pu soumettre à une recherche plus approfondie, en raison de leur quantité et de l'existence de termes de comparaison plus voisins de nous. Je les ai examinés surtout, afin de contrôler mes anciens essais sur l'oxydation lente et les autres modifications progressives des vins, essais publiés il y a seize ans.

Il s'agit de bouteilles de Porto, qui m'ont été remises il y a quelques années. L'une d'elles renferme du vin fabriqué en 1780, c'est-à-dire il y a cent ans à peu près; elle provient de

la cave de M. da Costa Lima, propriétaire. L'autre, d'origine analogue, compte aujourd'hui quarante-cinq ans environ de fabrication.

Le vin de cent ans est d'un jaune clair, bien moins foncé que celui de quarante-cinq ans ; celui-ci est lui-même moins teinté que le Porto récent. Le goût du vin de cent ans est sec, un peu amer, moins parfumé et plus dépouillé que celui du vin de quarante-cinq ans. Un dépôt abondant de matière colorante, formant une laque insoluble, adhère à la paroi des bouteilles.

J'ai déterminé la proportion des gaz dissous dans le vin, celle de l'alcool, des acides, des sucres, de la crème de tartre, etc.

Densités :

Vin de Porto de	100 ans..................	0,988 à 10°
»	45 ans..................	0,991 à 10°

Composés fixes :

Résidu sec (à 100°)....	100 ans.	3,36	sur 100 parties.
	45 ans.	5,50	»

Le vin le plus vieux semble avoir perdu davantage sous cette forme, peut-être par la destruction lente des sucres qu'il contient. Cependant, les doses précédentes ne s'écartent pas beaucoup des limites observées sur le Porto récent, lesquelles varient de 3,75 à 5,24.

Les bases contenues dans ce résidu sont la potasse, un peu de chaux et une trace de fer.

Les composés organiques fixes sont les sucres, les acides tartrique et analogues, etc.

Sucres :

Vin de 100 ans : sucre réducteur, sur 100 parties.	1,25
Après l'action inversive d'un acide minéral	1,29

Il n'y a donc pas de sucre de canne en proportion sensible dans un vin aussi vieux.

Vin de 45 ans : sucre réducteur.................	3,15
Après l'action inversive.........................	3,68

Il y a donc encore du sucre de canne au bout de quarante-cinq ans, mais en petite quantité (0,53). Après cent ans, ce sucre disparaît à peu près complètement. Ces résultats confirment la lenteur de la réaction inversive exercée par les acides organiques sur le sucre de canne, lenteur qui n'était pas soupçonnée avant mes recherches sur l'action inversive de l'acide succinique, et sur le rôle prépondérant et rapide du vrai ferment inversif soluble, que j'ai découvert dans la levure de bière.

Acides. — Le titre acide étant calculé comme acide tartrique, j'ai trouvé :

	gr.
Vin de 100 ans, par litre........................	5,17
Vin de 45 ans, »	5,46

acidité comprise dans les limites ordinaires de la composition du vin.

D'après la richesse alcoolique, qui sera donnée plus loin (16 pour 100 parties en poids), et d'après mes recherches sur la formation des éthers, la dose d'acide neutralisé par l'éthérification et estimé comme acide tartrique est

Pour le vin de 100 ans...................... ..	1,11

répondant à 2,66 d'acide éthyltartrique ;

Pour le vin de 45 ans....................	1,17

répondant à 2,83 d'acide éthyltartrique : ce qui fait en tout par litre pour l'acide primitif : 6,28 (cent ans) et 6,73 (quarante-cinq ans); chiffres qui répondraient au vin récemment fabriqué. Ce vin a donc dû perdre près d'un quart de son acidité, par

suite de l'éthérification; les acides éthérés forment le tiers environ du poids total des acides.

Crème de tartre :

	gr.
Vin de 100 ans, par litre	0,27
Vin de 45 ans, »	0,42

Ces chiffres sont fort inférieurs à la solubilité normale de la crème de tartre pure dans les vins étudiés. En effet, des essais directs, effectués à 12 degrés, ont montré que les deux vins dissolvaient tous deux précisément la même dose de crème de tartre pure (par agitation prolongée), soit pour un litre : 1gr,01.

Cette infériorité me paraît due à la précipitation du bitartrate, contenu originairement dans les vins, lequel s'est séparé, uni avec la matière colorante suroxydée, à l'état d'une laque presque insoluble, composé dont la solubilité est bien moindre que celle du bitartrate de potasse pur. J'avais insisté sur ce fait il y a seize ans : les résultats actuels le confirment de nouveau.

Comme contrôle, j'ai traité par l'eau bouillante les dépôts formés dans les bouteilles, après les avoir détachés des parois, et j'en ai extrait, en effet, une dose sensible de crème de tartre. J'ai vérifié ensuite que les vins renfermaient une certaine dose de potasse, excédante sur celle qui était précipitée par un mélange d'éther et d'alcool sous forme de bitartrate.

D'après ces résultats, le résidu fixe des vins examinés offre à peu près la composition suivante, sur 100 parties :

	Vin de 100 ans.	Vin de 45 ans.
Sucre réducteur	1,25	3,15
Sucre de canne	0,00	0,53
Acides libres non éthérifiés	0,51	0,52
Acides éthérés	0,27	0,28
Bitartrate de potasse	0,03	0,04
	2,06	4,52
Glycérine et matières diverses	1,16	0,98

Alcool. — Sur 100 volumes :

Vin de 100 ans.....	19cc,8	ou 15,9	centièmes en poids.
Vin de 45 ans.....	20cc,1	16,1	» »

Ces nombres sont précisément de l'ordre de grandeur de la richesse alcoolique du vin de Porto récent (19 à 23 en volumes) ; d'où il suit que l'alcool n'éprouve pas de changement notable pendant la conservation de ce vin. On peut préciser davantage, en observant que la dose d'alcool éthérifié s'élève : dans le vin de cent ans à 0gr,7 ; ce qui fait en tout 16,6 à l'origine.

Dans le vin de quarante-cinq ans à 0gr,09 ; ce qui fait en tout 17 à l'origine.

L'alcool obtenu à la distillation offre d'ailleurs une odeur de fruit toute spéciale.

Gaz du vin. — J'ai extrait ces gaz avec la pompe à mercure.

Un litre du vin de quarante-cinq ans renfermait 44cc,7 ; formés de 12cc,4 d'oxygène et 32cc,3 d'azote, sans acide carbonique.

Ces chiffres répondent précisément à la saturation normale du vin employé par les gaz de l'air. En effet, ayant agité le résidu de la distillation avec de l'air, dans un grand flacon à 12°, j'en ai retiré ensuite 44cc,9 renfermant 12cc,3 d'oxygène et 32cc,6 d'azote.

Tous ces nombres sont fort supérieurs à la solubilité des gaz de l'air dans l'eau pure à 12°, soit pour 1 litre :

18cc,5 (6cc,2 oxygène + 12cc,3 azote) ;

mais ils sont moindres que la solubilité des gaz de l'air dans l'alcool, soit, d'après les nombres de Bunsen, 57cc,1 d'oxygène + 96cc,6 d'azote. Le volume total des gaz de l'air dissous par 800 volumes d'eau et 200 volumes d'alcool, agissant

séparément, serait 44cc,5, c'est-à-dire sensiblement le même que pour le vin analysé; mais l'oxygène s'élèverait à 16cc,4 au lieu de 12cc,3 ; l'azote étant 28cc,1 au lieu de 32cc,6. Je n'insiste pas sur ce rapprochement. Au contraire, je remarque que le vin de Porto ancien est saturé d'oxygène et contraste par là avec les vins de Bourgogne récents, lesquels n'en renferment pas trace en dissolution, ainsi que je l'ai établi par mes expériences en 1863 ; les premières qui aient porté à la connaissance des savants, par une publication imprimée, ce fait remarquable de l'absence de l'oxygène dans le vin récent. Les vins de Bourgogne renferment, d'autre part, de l'acide carbonique, qui a disparu dans les vieux vins de Porto, par suite de sa diffusion dans l'atmosphère. Si le vieux vin de Porto renferme de l'oxygène, et à la dose qui répond à une solubilité normale, c'est en partie à cause de la constitution spéciale des vins chauds du Midi ; mais c'est surtout à cause de la longue durée de sa conservation, laquelle a permis à l'action de l'oxygène sur les matières oxydables du vin de se ralentir outre mesure, et jusqu'à un degré tel, que l'oxygène pris par les oxydations a été remplacé à mesure par celui de l'atmosphère. Cependant, certains changements nouveaux, attestés par la différence qui existe entre le vin de quarante-cinq ans et le vin de cent ans, montrent que la réaction de l'oxygène n'était pas encore épuisée dans le premier liquide.

DEUXIÈME PARTIE

Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion (1877).

1. Ayant eu l'occasion de voir à Marseille, dans la remarquable collection d'objets antiques qui porte le nom de *Musée*

Borely, un vase de terre scellé par fusion et renfermant un liquide, il me parut que l'examen de ce liquide, conservé depuis tant de siècles à l'abri des agents extérieurs, pourrait offrir un grand intérêt. M. Maglione, maire de Marseille, voulut bien m'autoriser à ouvrir le vase et à en extraire le liquide; ce que je fis, avec le concours obligeant de M. Penon,

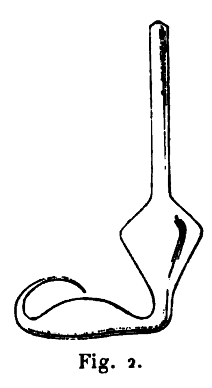


Fig. 2.

directeur du Musée, et de M. Favre, doyen de la Faculté des Sciences. Je rapportai le liquide à Paris, et j'en ai fait l'analyse : c'est un échantillon de vin, déposé probablement comme offrande aux mânes, dans un tombeau, et qui nous apporte un curieux témoignage sur la composition des vins fabriqués il y a quinze ou seize cents ans.

Donnons quelques détails sur la forme et la nature du vase.

C'est un long tube de verre, renflé d'abord comme une ampoule, puis recourbé à angle droit en formant une deuxième ampoule, terminée elle-même en pointe recourbée.

Cette forme a dû lui être donnée afin de permettre de le déposer à terre dans le tombeau sans qu'il roulât.

La longueur de l'objet est de 35 centimètres. La capacité totale des ampoules réunie à celle du tube, 35 centimètres

cubes environ ; le volume du liquide, 25 centimètres cubes. Ce tube a été fabriqué en verrerie. Après l'introduction du liquide, il a été fermé à l'origine du tube et à sa partie supérieure, par une fusion nette, limitée à une portion très courte, en un mot tout à fait semblable à celle que nous pourrions produire aujourd'hui à la lampe. Aussi me paraît-il probable que la fusion n'a pas eu lieu sur un feu de charbon, mais précisément dans la flamme d'une lampe.

L'antiquité du vase est manifestée par une patine caractéristique ; le verre s'exfolie par places, en feuillets minces et irisés. Ayant essayé, après l'avoir ouvert, de le refermer à la lampe, je n'ai pu y parvenir, le verre, dévitrifié à l'intérieur, se fendillant et devenant d'un blanc opaque sous le jet du chalumeau : c'est là encore un signe d'antiquité.

Cet objet a été trouvé aux Aliscamps, près d'Arles, dans la vaste région qui a servi de cimetière à l'époque romaine, en un lieu où l'on a rencontré beaucoup d'autres objets en verre antique. D'après une lettre de M. Penon, ce tube aurait été trouvé par « des ouvriers travaillant aux chantiers où se trouvent actuellement les ateliers du chemin de fer... Il gisait nu, dans une motte de terre, qui, en roulant sous le pic, s'entr'ouvrit et le montra intact, recouvert d'une patine assez épaisse, due à la décomposition du verre, et qui s'écailla en partie sous les doigts des ouvriers... » On aurait aussi trouvé, quelques jours avant, dans le voisinage, cinq bouteilles de verre renfermant un liquide vineux ; mais les ouvriers les brisèrent par ignorance. « Les divers objets dont je vous entretiens, ajoute M. Penon, ont été trouvés dans la couche *romaine* et *au-dessous* des terrains où l'on retrouve ordinairement des objets de l'époque chrétienne. » M. Alexandre Bertrand, conservateur du Musée de Saint-Germain, a bien voulu m'écrire aussi sur

le même sujet; il me dit que les archéologues sont disposés à croire qu'il y avait à Arles une fabrique où l'on travaillait le verre avec beaucoup d'art. Le tube que j'ai étudié « serait un produit indigène, probablement des premiers temps de l'occupation romaine ».

Ce tube fut recueilli et acheté par M. Augier, qui a cédé depuis sa collection d'objets de verre à la ville de Marseille, pour le Musée Borely (1).

M. Quicherat l'a signalé en 1874, dans son intéressant article : *De quelques pièces curieuses de verrerie antique* (*Revue archéologique*, nouvelle série, t. XXVIII, p. 80 et pl. XIII, p. 73). Il y fait encore mention de divers vases analogues contenant des liquides enfermés entre deux plaques de verre soudées, l'un trouvé en Angleterre, deux autres à Thionville. On m'a désigné aussi deux objets de cette espèce, qui existent au Musée de Rouen (2). M. de Longpérier connaît des vases de verre analogues, à double rebord circulaire, creux et rempli de liquide. Un flacon antique bouché au feu, et contenant un liquide, trouvé à Pompey (Meurthe), se trouvait au Musée Lorrain, détruit par l'incendie de 1871.

Ces renseignements prouvent que l'art de sceller le verre par fusion (ce que les alchimistes ont appelé depuis le *sceau*

(1) Quelques personnes ont regardé ce tube comme une sorte d'instrument de physique, voire même de thermomètre ; opinion que la forme, le diamètre du tube, la disposition et la nature du liquide, non plus que la date de fabrication, ne me paraissent pas confirmer.

(2) M. Girardin a eu l'obligeance de me faire donner l'un de ces derniers vases. C'est un *balustre* creux, c'est-à-dire la portion intermédiaire du pied d'un verre à boire, qui paraît être l'un des produits des gentilshommes verriers de la Renaissance. Le liquide était formé, d'après mon analyse, par de l'eau, neutre, renfermant une très petite quantité de sulfates de chaux et de soude, ainsi qu'une trace de chlorures et de silice.

Ce liquide s'est introduit par un trou imperceptible, situé à la face supérieure du balustre (c'est-à-dire au fond du verre), et que j'ai pu déboucher. Cette introduction pourrait bien être due à une infiltration accidentelle.



d'Hermès, ou scellement hermétique) était déjà connu des anciens. J'ai cru devoir les rapporter, afin de prévenir tout doute sur l'authenticité du liquide que j'ai analysé.

Le volume total du liquide s'élevait à 25 centimètres environ, et l'espace vide excédent, laissé dans le tube, a une dizaine de centimètres cubes.

Ce liquide est jaunâtre, il renferme une matière solide en suspension, laquelle ne se dépose pas, même à la suite d'un repos prolongé. Cependant on réussit à éclaircir le liquide, par des filtrations réitérées : le liquide transparent conserve une teinte ambrée. Le dépôt, d'un jaune brunâtre, ne renfermait pas de résine ou autre substance caractéristique : il résultait, sans doute, de l'altération lente de la matière colorante primitive.

Le liquide possède une odeur franchement vineuse, très sensiblement aromatique et rappelant en même temps celle du vin qui a été en contact avec des corps gras. La saveur en est chaude et forte, en raison à la fois de la présence de l'alcool, de celle des acides, et d'une trace de matière aromatique. L'analyse, rapportée à 1 litre, a donné :

Alcool....................................	45cc,0
Acides fixes (évalués comme acide tartrique libre).....	3gr,6
Bitartrate de potasse..............................	0gr,6
Acide acétique....................................	1gr,2
Tartrate de chaux, notable. Traces d'éther acétique.	

Ni chlorures ni sulfates sensibles. La matière colorante n'existait plus dans la liqueur, du moins en proportion suffisante pour être modifiée par les alcalis, ou précipitée par l'acétate de plomb. Il n'y avait que des traces de sucre, ou plus exactement de matière susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, soit avant, soit après l'action des acides ; ce qui prouve que le vin n'avait pas été miellé.

On remarquera que la dose d'alcool est celle d'un vin

faible ; la proportion d'acide libre est dans les limites normales : elle a dû être diminuée par la réaction des alcalis provenant de l'altération du verre. La crème de tartre est peu abondante, probablement à cause de la présence de la chaux. L'alcool, dosé d'abord par les procédés alcoométriques ordinaires, a été rectifié de nouveau et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé ; ce qui a fourni une quantité correspondant à peu près au dosage primitif. Cet alcool contient une trace d'une essence volatile, qui rendait opalescente la liqueur distillée. L'alcool séparé par le carbonate de potasse possède une odeur très sensible d'éther acétique (1).

En résumé, le liquide analysé se comporte comme un vin faiblement alcoolique et qui aurait subi, avant d'être introduit dans le tube, un commencement d'acétification : la proportion d'oxygène contenu à l'origine dans l'air de l'espace vide n'eût pas suffi pour produire la dose d'acide acétique observée, car elle équivaudrait au plus à $0^{gr},15$ d'alcool changé en acide (pour 1 litre).

On sait que l'acétification à l'air s'opère aisément dans un vin si peu alcoolique ; c'est probablement en vue de la prévenir que l'on y avait ajouté, pendant sa fabrication ou depuis, quelque matière aromatique, conformément aux pratiques connues des anciens dans la conservation du vin.

Quant au motif pour lequel ce vin avait été si soigneusement enfermé dans un vase de verre scellé par fusion, l'opinion la plus vraisemblable paraît être celle qui l'attribuerait à un

(1) Dans un liquide aussi ancien, l'équilibre d'éthérification peut être regardé comme atteint; je rappellerai que, d'après les lois que j'ai observées pour cet équilibre (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 332 et 334), $0^{gr},3$ environ d'alcool par litre doivent se trouver combinés aux acides, en partie sous forme d'acides éthérés, en partie sous forme d'éthers neutres. La présence de l'éther acétique est conforme à cette indication; mais j'avais trop peu de matière pour le doser.

usage pieux, telle qu'une offrande aux mânes d'un mort dans son tombeau. Le lieu d'origine du tube, c'est-à-dire les Aliscamps (*Campi Elysei*), endroits de sépulture recherchés pendant plusieurs siècles, est d'accord avec cette opinion.

J'ajouterai que l'on rencontre fréquemment dans les tombeaux romains (1) des fioles et autres vases renfermant des sédiments rougeâtres, qui pourraient bien, dans certains cas, avoir contenu du vin à l'origine; mais le liquide s'est évaporé, n'étant pas préservé, comme le nôtre, par un scellement hermétique.

(1) Ces vases ont été rencontrés quelquefois dans des tombes renfermant une invocation aux mânes : *Dis manibus*. *Voir* deux Mémoires de M. Edm. Leblant, *Sur le vase de sang*, l'un publié chez Durand, en 1858, p. 23, l'autre extrait de la *Revue archéologique*, p. 4, 13, 19; 1869.

Les sédiments mériteraient d'être l'objet d'une analyse chimique approfondie, malgré les causes nombreuses d'altération ou de mélange qui ont pu influer, dans le cours des siècles, sur leur composition.

CHAPITRE IV

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE, DE LA POTASSE ET DE LA CRÈME DE TARTRE CONTENUS DANS LES LIQUEURS VINEUSES (1)

Nous avons entrepris d'étudier les variations et la répartition de l'acide tartrique dans la vigne, dans le raisin, dans la vendange, enfin dans le vin aux diverses époques de sa conservation : ce sont là des questions dont l'examen ne présente pas moins d'intérêt pour la physiologie végétale que pour l'agriculture et pour l'industrie.

Malgré le nombre et la variété des essais que nous avons exécutés, nous présentons avec réserve les résultats de nos recherches. En effet, le mot *vin* comprend une multitude de liquides, obtenus sous les climats et dans les conditions météorologiques et agricoles les plus divers. C'est pourquoi les conséquences que nos observations suggèrent doivent être regardées comme étant surtout relatives aux produits que nous avons examinés, bien que plusieurs d'entre elles soient certainement susceptibles d'une application plus étendue.

Le présent chapitre contient les parties suivantes :

PREMIÈRE PARTIE. — *Procédés d'analyse.*

DEUXIÈME PARTIE. — *Résultats.*

(1) En collaboration avec M. de Fleurieu, 1865.

PREMIÈRE PARTIE

Procédés d'analyse.

Cette partie est divisée en trois sections, savoir :

Première section. — Dosage de l'acide tartrique.

Deuxième section. — Dosage de la potasse.

Troisième section. — Dosage du bitartrate de potasse.

PREMIÈRE SECTION

Dosage de l'acide tartrique.

Nous partagerons cette étude en quatre divisions, savoir :

I. Procédés anciens ;

II. Définition des problèmes d'analyse ;

III. Notre procédé ;

IV. Vérifications.

I. — Procédés anciens.

Les procédés proposés jusqu'ici pour doser l'acide tartrique dans les vins, peuvent être ramenés à quatre principaux :

A. Essai acidimétrique ;

B. Essai alcalimétrique des cendres ;

C. Séparation de la crème de tartre par évaporation ;

D. Précipitation successive de l'acide tartrique sous forme de sel de plomb, puis de crème de tartre.

Entrons dans quelques détails : on comprendra mieux ainsi la nature du problème que nous voulons résoudre.

A. — *Essai acidimétrique.*

Divers auteurs se sont bornés à déterminer l'acidité totale du vin (1), au moyen d'une solution alcaline titrée : ils ont déduit de cette indication la quantité de l'acide tartrique, regardant le poids de cet acide contenu dans un litre de vin comme proportionnel au poids total de l'alcali neutralisé.

Ce procédé, en tant que méthode de dosage de l'acide tartrique, est fort inexact, attendu que :

D'une part, une portion des acides du vin est déjà combinée avec des bases, ce qui la met en dehors de l'essai acidimétrique ;

D'autre part, le vin renferme des acides différents de l'acide tartrique, et dont la proportion totale peut être triple ou quadruple de celle de l'acide tartrique.

Tels sont :

L'acide acétique ;

L'acide succinique ;

L'acide carbonique ;

L'acide phosphorique ;

L'acide malique, signalé par divers auteurs, et dont la proportion est parfois presque égale à celle de l'acide tartrique, comme nous l'avons reconnu directement, en isolant cet acide sous forme de bimalate de chaux ;

Divers autres acides normaux ou accidentels, tel que l'acide lactique, etc. ;

Enfin, les acides éthyltrartrique, éthylmalique, éthylsuccinique, dont les titres acides réunis représentent environ le

(1) Ce procédé a été proposé jusque dans ces derniers temps, comme le prouvent les critiques dirigées contre lui, avec juste raison, par M. E. Robinet, d'Épernay. *Voir* la brochure de cet auteur : *Détermination des acides dans les vins.* Paris, 1865.

septième de l'acidité totale d'un vin âgé de quelques années et contenant 10 centièmes d'alcool (en poids) (1).

L'existence de ces acides éthérés a presque toujours été négligée dans les essais et considérations dont le vin a été l'objet. Cependant la proportion de ces acides est loin d'être insignifiante; car leur poids, dans un vin tel que le précédent, s'élève au *tiers* environ du poids total des acides libres du vin. Dans un vin contenant seulement 5 centièmes d'alcool en poids, le poids des acides éthérés pourrait encore s'élever, avec le temps, jusqu'au *sixième* du poids total des acides libres du vin.

B. — *Essai alcalimétrique.*

On a proposé de déterminer la crème de tartre contenue dans un vin, en évaporant à sec la liqueur, incinérant le résidu, traitant la cendre par l'eau, pour dissoudre le carbonate de potasse, enfin en terminant par un essai alcalimétrique de cette dernière liqueur.

Les indications ainsi obtenues sont moins éloignées de la vérité que celle de l'essai précédent. Elles sont d'ailleurs suffisantes pour les industries qui utilisent les vins, ou plutôt les vinasses, au point de vue du carbonate de potasse qu'ils peuvent fournir. Mais elles sont en général peu convenables, s'il s'agit du dosage de l'acide tartrique. En effet, la marche qui vient d'être exposée ne peut conduire au dosage de cet acide, que dans le cas où il existe une certaine proportionnalité entre la quantité de potasse contenue dans le vin, et la quantité d'acide tartrique. Or, cette proportionnalité ne se vérifie pas dans la plupart des cas.

(1) *Voir* mon Mémoire sur la formation des éthers dans les vins, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. Ier, p. 327, 336 et suiv., 1864. — *Voir* aussi le présent chapitre, plus loin.

Quelquefois l'acide tartrique domine sur les proportions qui répondraient au bitartrate de potasse : nous en montrerons divers exemples. Bornons-nous à donner ici le suivant : dans le vin de Formichon 1859, le poids de l'acide tartrique total (libre et uni aux bases) a été trouvé double de celui qui aurait constitué un bitartrate, avec la potasse renfermée dans ce même vin.

Mais un tel excès d'acide tartrique est exceptionnel : l'erreur du procédé est plutôt inverse. En général, les vins que nous avons examinés contenaient un excès de potasse, relativement à la proportion capable de constituer du bitartrate avec l'acide tartrique.

Ce procédé est donc inexact pour l'acide tartrique, bien qu'il soit applicable à la potasse, comme nous le dirons dans la deuxième section.

Cependant, dans la plupart des cas, l'essai alcalimétrique des cendres du vin conduit à des nombres ne s'écartant pas de plus d'un tiers ou d'un quart de ceux qui résultent du dosage direct de l'acide tartrique. Malheureusement aucun caractère qualitatif ne permet de prévoir les cas où cette concordance approximative se trouve réalisée, et ceux où elle se trouve complètement en défaut.

C. — *Séparation de la crème de tartre par évaporation.*

Un procédé de dosage plus approché consiste à déterminer directement le bitartrate de potasse par évaporation. Plusieurs auteurs l'ont signalé. Il donne lieu à diverses critiques ; nous les exposerons tout à l'heure. Mais, auparavant, comme nous avons eu occasion d'étudier ce procédé avec soin, et comme ses indications peuvent rendre quelques services dans les industries qui extraient la crème de tartre des

vinasses, nous croyons devoir décrire ce procédé, tel que nous le réalisons.

On évapore au bain-marie 1 litre de vin, jusqu'à réduction à 80 ou 100 centimètres cubes. On abandonne le tout pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures. Le bitartrate cristallise et se sépare. On l'isole par décantation, on le lave légèrement, on l'égoutte sur du papier à filtre. Quand il est sec, on le pèse.

A la rigueur, on pourrait se borner à cet essai et négliger le bitartrate qui reste dissous dans l'eau mère, d'autant plus que le poids du précipité obtenu est un peu supérieur à celui du bitartrate réel qu'il contient, ce qui établit une sorte de compensation.

Cependant, si l'on veut opérer avec plus d'exactitude, on peut ajouter à l'eau mère deux fois son volume d'alcool : on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on recueille le nouveau bitartrate qui se précipite ainsi, on le pèse et on ajoute son poids au précédent.

On obtient en définitive ce que l'on peut appeler la *crème de tartre brute par évaporation.*

Mais le poids de ce produit ne fournit pas une donnée très précise, parce qu'il contient diverses matières étrangères, par exemple une certaine quantité de chaux, ou plus exactement de tartrate de chaux. De là la nécessité de déterminer la proportion du bitartrate réel contenu dans la crème de tartre brute.

On y parvient par deux procédés, qui fournissent des résultats assez concordants, savoir :

Soit par un essai acidimétrique direct de la crème de tartre brute;

Soit par un essai alcalimétrique de la cendre fournie par cette même crème de tartre.

Le dosage précédent devient ainsi mieux défini, quoique sa signification demande à être discutée, comme on le dira tout à l'heure. On voit combien il est long et pénible. Pour comporter quelque exactitude, il exige l'emploi d'une grande masse de liquide, et plusieurs pesées et manipulations.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus par ce procécé ne s'appliquent pas d'une manière nécessaire au dosage de l'acide tartrique ; ils ne comportent cette signification que dans le cas ou l'on opère sur un vin récent, et pourvu que la potasse excède notablement la proportion équivalente par rapport à l'acide tartrique (1).

Mais au contraire, ce procédé ne s'applique ni au dosage de l'acide tartrique, dans les vins où cet acide excède la potasse ; ni au dosage de la potasse, dans les vins où cet alcali domine, ce qui est le cas le plus fréquent.

Ce procédé fournit également des indications inexactes pour les vins anciens, dans lesquels une partie notable de l'acide tartrique se trouve changée en acide éthyltartrique. La présence de ce dernier acide constitue une difficulté spéciale au procédé d'évaporation, parce que, dans son application, l'acide éthyltartrique se décompose en partie, et suivant une proportion qui varie avec les conditions d'évaporation. Nous reviendrons sur ce point, en parlant du dosage du bitartrate de potasse.

D. — *Précipitation de l'acide tartrique.*

On précipite l'acide tartrique contenu dans le vin, à l'aide de l'acétate de plomb ; on lave le précipité, lequel

(1) On veut parler ici du bitartrate, c'est-à-dire du rapport :

$$C^4H^6O^6 = 150 \quad \text{à} \quad \tfrac{1}{2}K^2O = 49,$$

c'est-à-dire 3 : 1 sensiblement.



renferme en outre les sels de plomb de l'acide malique, de l'acide succinique, et diverses autres substances.

On décompose ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la liqueur, on la réduit à un petit volume par l'évaporation, on la partage alors en deux parties égales : on sature l'une de ces moitiés par la potasse, on la mélange avec l'autre moitié, et l'on ajoute au tout plusieurs fois son volume d'alcool. La bitartrate se précipite : après un ou deux jours de repos, on le recueille, on l'égoutte, on le sèche, on le pèse.

Ce procédé convient fort bien pour une recherche qualitative, mais ce n'est évidemment pas une méthode de dosage. Entre autres difficultés, on peut objecter la solubilité notable du bitartrate de potasse dans l'eau alcoolisée, même en présence d'un excès d'alcool.

En résumé, trois choses ont été confondues dans les procédés d'analyse proposés jusqu'à présent :

1° L'acidité totale du vin a été assimilée par plusieurs auteurs avec l'estimation de l'acide tartrique, bien que ce corps ne soit pas le seul acide contenu dans le vin, et qu'il n'y soit pas nécessairement et en totalité, soit à l'état libre, soit à l'état de bitartrate ;

2° La même confusion a été faite entre la potasse totale et celle du bitartrate de potasse ;

3° Le dosage du bitartrate a été regardé à tort comme équivalent, soit à celui de l'acide tartrique, soit à celui de la potasse.

Ajoutons enfin que l'on n'a pas tenu compte de l'existence de l'acide éthyltartrique et de sa décomposition pendant l'évaporation du vin.

II. — Définitions.

Les détails qui précèdent montrent la nécessité de définir rigoureusement le but que l'on se propose dans l'analyse du vin. En effet, l'acide tartrique peut se trouver contenu dans le vin sous trois formes principales, savoir :

1° L'acide tartrique libre;

2° L'acide tartrique uni aux bases (tartrates et bitartrates de potasse, soude, chaux, etc.);

3° Enfin, l'acide tartrique uni à l'alcool, aux glucoses, à la glycérine, etc., sous forme de combinaisons éthérées (éther éthyltartrique, acide éthyltartrique, éthyltartrates, acides glucosotartriques, etc.).

Nous réunirons l'acide tartrique libre et l'acide tartrique combiné aux bases dans les tartrates, sous le nom d'*acide tartrique salin* ou *acide tartrique total*, réservant ainsi ce nom pour l'acide qui peut être immédiatement manifesté par précipitation et par double décomposition. Cette désignation commune est inévitable, parce que l'on ne saurait établir aucune distinction pratique entre l'acide libre et l'acide engagé en combinaison saline, dans une liqueur telle que le vin, où il existe en même temps d'autres acides.

Nous désignerons l'acide tartrique uni aux divers alcools sous le nom d'*acide tartrique éthéré*. Il n'est pas compris dans ce que nous avons appelé l'acide tartrique total, parce que l'acide éthéré constitue des composés d'un ordre tout différent, et qu'il n'est pas précipitable à froid sous forme de bitartrate de potasse. Il peut répondre soit à des composés neutres, tels que l'éther tartrique, soit à des composés acides, tels que l'éther éthyltartrique, dans le vin, les acides

glucosotartriques, dans le raisin et dans certains vins qui renferment des sucres, etc. La proportion totale de l'acide tartrique éthéré, dans un vin un peu ancien, peut s'élever jusqu'au quart, ou même jusqu'au tiers de l'acide tartrique salin (*Voir* plus loin).

Un tel chiffre montre toute l'importance de cet ordre de composés. Leur formation joue d'ailleurs un rôle essentiel dans les changements successifs que le vin éprouve sous l'influence du temps.

L'acide tartrique éthéré reprend peu à peu la forme d'acide salin, toutes les fois que l'on élimine l'alcool. Mais cette reproduction complète de l'acide tartrique salin, au moyen de l'acide éthéré, est très lente : même à 100°, elle exige un temps considérable.

On voit par cette discussion combien les problèmes d'analyses qui se présentent dans l'étude des liquides naturels sont délicats, soit en raison du nombre des principes immédiats qui constituent ces liquides, soit en raison des arrangements multiples qui peuvent résulter de l'association desdits principes immédiats.

III. — Nouveau procédé

Le nouveau procédé est fondé sur l'insolubilité presque absolue de bitartrate de potasse dans un mélange éthéro-alcoolique, et sur la propriété que possède ce même mélange de dissoudre toutes les autres substances douées d'une réaction acide, que le vin peut renfermer.

On précipite donc le bitartrate par une addition convenable d'un mélange d'éther et d'alcool, puis on détermine le poids de ce bitartrate par un essai acidimétrique.

D'après ces principes, il semblerait que le dosage de

l'acide tartrique n'exige qu'un seul essai, fondé sur l'addition pure et simple au vin d'un certain volume d'un mélange éthéro-alcoolique. Il en serait ainsi en effet, si le vin était une simple dissolution de bitartrate de potasse dans l'eau alcoolisée. Mais en réalité le vin présente une composition beaucoup plus compliquée, et l'essai précédent représente seulement un *essai préliminaire*. En s'y bornant, les résultats pourraient être tantôt exacts, tantôt inexacts, suivant certaines conditions qui vont être signalées.

En fait, le vin renferme presque toujours soit un excès d'acide tartrique, soit un excès de potasse, sur les proportions équivalentes qui répondent au bitartrate. Ce n'est pas tout : le vin contient divers acides, capables de partager la potasse avec l'acide tartrique, et diverses bases, capables de partager l'acide tartrique avec la potasse.

En raison de ces circonstances, la crème de tartre précipitée dans le vin par une simple addition d'un mélange éthéro-alcoolique peut, suivant la composition du liquide :

Tantôt contenir la totalité de la potasse et une partie seulement de l'acide tartrique ;

Tantôt renfermer la totalité de l'acide tartrique et une partie de la potasse ;

Tantôt même la crème de tartre précipitée peut être formée seulement par une partie de l'acide tartrique et une partie de la potasse existant réellement dans le vin : ce qui arrive précisément dans le cas où l'acide et la base sont en proportion équivalente.

Jamais, dans les vins que nous avons examinés, le précipité ne renfermait à la fois la totalité de l'acide tartrique et celle de la potasse.

De là la nécessité, pour doser l'acide tartrique, d'un second essai que nous appellerons *essai principal*, et dans



lequel on ajoute au vin une certaine quantité de potasse.

Ce n'est pas tout : dans le cas où le vin renferme une proportion notable de chaux, ce qui est d'ailleurs exceptionnel, un *troisième essai* devient nécessaire.

Entrons maintenant dans quelques détails sur l'exécution des divers essais que nous venons de signaler.

Premier essai (préliminaire). — On prend 10 centimètres cubes de vin, on les introduit dans un petit matras, on y ajoute 20 centimètres cubes d'un mélange d'alcool ordinaire et d'éther à volumes égaux, après avoir vérifié la neutralité absolue de l'alcool et de l'éther ainsi mélangés (1). On agite le tout, on bouche le matras et l'on abandonne la masse liquide à elle-même, pendant quarante-huit heures, à la température ordinaire.

Dans les premiers moments du mélange, la liqueur demeure transparente ; mais bientôt elle se trouble, et la crème de tartre commence à se précipiter. Elle affecte la forme d'un dépôt blanc et cristallin, tantôt grenu, tantôt aciculaire, selon que sa séparation a été plus ou moins rapide.

Dans certains vins, la précipitation est à peu près complète au bout de vingt-quatre heures ; mais en général il vaut mieux attendre quarante-huit heures. Un repos plus prolongé ne fait pas varier notablement le poids du précipité. Dans tous les cas, il faut opérer dans un vase bien clos, afin d'éviter l'évaporation de l'éther.

La crème de tartre précipitée demeure le plus souvent adhérente aux parois du vase, par suite de la présence d'un peu de matière gommeuse dans le vin. Cette crème de

(1) L'éther est souvent acide ; dans ce cas, on le rectifie sur la chaux. L'alcool peut être acide, et parfois alcalin : de là la nécessité de purifications convenables.

tartre n'est pas formée exclusivement par du bitartrate de potasse ; elle renferme en outre diverses matières étrangères, d'ailleurs peu abondantes.

Quant au liquide éthéro-alcoolique, il retient en solution les acides, l'eau et la plupart des substances contenues dans le vin.

Pour terminer le dosage, on décante la liqueur, et on la jette sur un petit filtre sans plis. On lave le précipité par décantation, dans le matras même, avec une petite quantité du mélange éthéro-alcoolique, que l'on jette sur le même filtre, dès que celui-ci est égoutté ; on réitère ce lavage rapide à deux ou trois reprises. Ces lavages sont l'un des points les plus délicats, parce qu'il faut débarrasser complètement le filtre de la liqueur vineuse, nécessairement acide, qui l'imprègne d'abord, sans cependant employer un volume du mélange éthéro-alcoolique trop considérable et capable de dissoudre une partie du bitartrate. On évite ces écueils avec un peu de pratique.

Quand le lavage est terminé, on égoutte le filtre, on le place sur le matras, on le perce, on le lave avec de l'eau tiède ; enfin on introduit le filtre même dans le matras, et on chauffe le tout, pour achever la dissolution du bitartrate de potasse. Cela fait, il ne reste plus qu'à déterminer, dans le matras même, le titre acide ce qui se fait au moyen d'une liqueur normale de baryte.

Parfois, le précipité est assez adhérent au matras pour que les décantations soient possibles sans recourir au filtre, ce qui simplifie beaucoup le manuel opératoire.

En suivant la marche qui vient d'être exposée et en dosant la crème de tartre par un essai acidimétrique, on n'a pas à se préoccuper des matières étrangères que la crème de tartre peut avoir entraînées, lors de sa précipitation ;

pourvu qu'aucune de ces matières ne possède la réaction acide, c'est-à-dire la réaction qui caractérise ce dosage. Le tartrate de chaux peut seul rendre inexact le dosage de l'acide tartrique. Mais heureusement, dans la plupart des vins, il est négligeable. Si l'on voulait absolument en tenir compte, il faudrait suivre la marche que nous donnerons plus loin, en vue de cette difficulté, dans les vins riches en chaux, tels que certains vins de Champagne.

Deux causes d'erreur sont à redouter dans le procédé d'analyse précédent, savoir :

1° La précipitation incomplète de la crème de tartre, faute d'un repos suffisamment prolongé : mais l'expérience prouve que cette précipitation atteint sa limite au bout de quarante-huit heures ;

2° La solubilité de la crème de tartre dans le mélange éthéro-alcoolique. De là une correction : cette solubilité peut être évaluée à 1 milligramme environ, dans les conditions décrites ci-dessus. C'est la proportion qui demeure dissoute dans 10 centimètres cubes de liqueur vineuse réunis à 20 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, à une température de 10 à 15°. On en tient compte en ajoutant ce poids à celui qui résulte de l'essai alcalimétrique.

Quelques détails sont nécessaires relativement à la liqueur alcaline et à la teinture de tournesol que nous employons dans nos analyses. La liqueur alcaline normale est une dissolution aqueuse de baryte. Nous l'avons titrée avec une solution qui renfermait 2 grammes de bitartrate de potasse par litre d'eau (contenant $\frac{1}{10}$ d'alcool); 10 centimètres cubes de cette solution de bitartrate doivent exiger environ 100 divisions d'eau de baryte pour être neutralisés. Dans ces conditions, une division d'eau de baryte

équivaut à un cinquième de milligramme de bitartrate de potasse, ce qui est la limite de sensibilité que l'on ne peut guère dépasser.

Décrivons maintenant avec quelles précautions nous préparons la teinture de tournesol employée pour constater la saturation (passage du rouge au bleu). On prépare cette teinture de la manière suivante : on dissout du tournesol dans l'eau, de façon à obtenir une solution concentrée ; on filtre ; on ajoute de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que le mélange ait pris une réaction franchement acide ; on fait bouillir le tout pendant quelques instants, afin de chasser l'acide carbonique que la liqueur peut renfermer. Dans la liqueur tiède, on verse de l'eau de baryte, jusqu'à ce que la liqueur bleuisse franchement. On fait passer quelques bulles d'acide carbonique ; on fait bouillir de nouveau ; on filtre et on ajoute à la liqueur le dixième de son volume d'alcool. On obtient ainsi une liqueur très convenable et susceptible de conservation.

Dans chaque essai, on ajoute un demi-centimètre cube de cette liqueur. On détermine d'ailleurs à l'avance la valeur alcaline de cette dissolution de tournesol, en ajoutant dans trois essais spéciaux : 1, 2, 3 centimètres cubes de la solution de tournesol normale avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique au millième, que l'on titre au moyen de la même eau de baryte. On connaît ainsi la correction, légère ou négligeable, qu'il faut apporter aux essais de crème de tartre.

Le premier essai que nous venons de décrire sera exécuté simultanément sur deux échantillons du même vin. Il doit être regardé comme fournissant un renseignement plutôt qu'un dosage, toutes les fois qu'il ne s'accorde pas avec le deuxième essai que nous allons décrire.

Deuxième essai (principal). — On l'exécute exactement de même que le précédent, avec cette seule différence que l'on ajoute au vin une petite quantité de potasse, de façon à établir une juste proportion entre la potasse et l'acide tartrique, c'est-à-dire de façon à précipiter complètement celui-ci sous forme de bitartrate de potasse.

Voici la règle que nous suivons : on prend 5 centimètres cubes du vin essayé, et on les sature par la potasse employée en léger excès ; on mêle cette liqueur neutralisée avec 20 centimètres cubes du même vin, et on partage le tout en deux parties égales, destinées à deux essais simultanés. On ajoute à chaque moitié 25 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique ; puis on continue et on termine les opérations d'analyse comme précédemment.

Il est bien entendu que l'on rapportera plus tard les résultats calculés à 12cc,5 de vin, et non à 10.

Nous avons également obtenu de bons résultats en ajoutant la potasse sous forme d'acétate, au lieu d'alcali libre ; ce qui exige moins de précautions.

Toutes les fois que la potasse se trouve déjà dans le vin en excès suffisant relativement à l'acide tartrique, l'essai préliminaire concorde sensiblement avec l'essai principal. Ces deux essais doivent être faits en même temps, et chacun exécuté sur deux échantillons à la fois. En cas de divergence, l'essai principal est le seul qui fournisse exactement le poids de l'acide tartrique.

Le poids de l'acide tartrique se calcule aisément d'après celui du bitartrate trouvé, conformément à la proportion

$$C^4 H^5 KO^6 = 188 : C^4 H^6 O^6 = 150.$$

Expliquons maintenant les faits et les principes qui nous ont guidé dans la détermination de la proportion de

potasse qu'il convient d'ajouter au vin pour doser exactement l'acide tartrique.

Trois cas peuvent se présenter dans l'analyse d'un vin, selon les rapports qui existent entre la potasse et l'acide tartrique :

1° L'acide tartrique et la potasse sont contenus dans le vin suivant les mêmes proportions équivalentes que dans le bitartrate de potasse.

Dans ce cas, l'essai préliminaire conduit à des résultats peu exacts. Pour expliquer cette inexactitude, il suffit de se rappeler que le vin renferme d'autres acides que l'acide tartrique, et que le poids total de ces acides est souvent triple ou quadruple de celui de l'acide tartrique. En raison de cette circonstance, il s'établit un partage de la potasse entre l'acide tartrique et les autres acides. Aussi, malgré l'insolubilité du bitartrate dans un mélange éthéro-alcoolique, ce sel ne se forme pas, du moins en totalité, conformément aux prévisions qui seraient fondées uniquement sur les rapports équivalents de l'acide tartrique et de la potasse.

Pour établir ce fait par l'expérience, il suffit d'ajouter 1 centimètre cube d'une solution de crème de tartre alcoolisée (3 grammes par litre) avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide malique, dont le titre acide soit décuple de celui de la crème de tartre : le titre acide du bitartrate précipitable par le mélange éthéro-alcoolique tombe aussitôt de 25 à 11.

Avec une solution citrique dont le titre acide est six fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre du précipité tombe de 25 à 17.

Avec une solution d'acide acétique dont le titre acide est sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité tombe de 25 à 17 ; etc.

La différence a été plus considérable encore avec une solution d'acide succinique dont le titre acide était sept fois aussi fort que celui de la crème de tartre, le titre acide du précipité étant tombé de 25 à 2.

Ce sont là de nouveaux faits qu'il convient d'ajouter aux circonstances connues dans lesquelles les lois de Berthollet, relatives à la formation du composé le plus insoluble dans les conditions de l'expérience, sont mises en défaut, par suite du partage des bases entre les acides et de la formation partielle de composés plus solubles.

Il résulte de ces faits que, dans le cas où le rapport entre la potasse et l'acide tartrique contenus dans un vin est le même que dans le bitartrate

$$(C^4H^6O^6 = 150;\ \tfrac{1}{2}\ K^2O = 47),$$

c'est-à-dire le poids de la potasse étant environ le tiers de celui de l'acide tartrique, le mélange éthéro-alcoolique ne précipitera qu'une partie de l'acide tartrique.

Au contraire, l'essai principal fournit des résultats exacts dans cette circonstance. En effet, les expériences synthétiques que nous exposerons plus loin prouvent que, dans des mélanges artificiels formés par les mêmes acides que le vin, on peut rétablir l'équilibre et déterminer la précipitation totale de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, en ajoutant au mélange une certaine quantité de potasse. En général, dans un liquide où le poids de l'acide tartrique n'atteint pas la moitié du poids total des acides réunis que ce liquide renferme, il suffit que la quantité totale de potasse soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis. On réussit même avec des proportions de potasse inférieures à cette quantité. Il faudra donc pour opérer les dosages, ajouter au vin une quantité

de potasse qui, réunie à la potasse contenue naturellement dans le vin, atteigne la proportion précédente.

2° L'acide tartrique est en excès sur les proportions du bitartrate de potasse (c'est-à-dire le poids de la potasse est inférieur au tiers du poids de l'acide tartrique).

Dans cette circonstance, il est évident que la précipitation totale de cet acide sera impossible sans addition de potasse. Mais elle devient possible, dans des liqueurs comparables au vin, en ajoutant de la potasse en proportion telle, que la quantité totale de potasse contenue dans la liqueur, après l'addition, soit voisine de celle qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cette proportion suffit toujours pour le vin ; car, dans les cas extrêmes que nous avons observés, l'acide tartrique n'a jamais excédé le tiers des acides réunis; en général, il demeure notablement au-dessous de cette quantité.

3° La potasse est en excès par rapport à la proportion convenable pour former du bitartrate (c'est-à-dire le poids de la potasse excède le tiers du poids de l'acide tartrique).

Si l'excès est faible, on retombe dans le premier cas ;

S'il est notable, la précipitation totale est toujours possible, même avant que l'on soit arrivé à la proportion qui saturerait la moitié de tous les acides réunis.

Cependant si la potasse dépassait la proportion qui sature la moitié de tous les acides réunis, il pourrait arriver de nouveau que la précipitation cessât d'être totale, une portion de l'acide tartrique demeurant à l'état de tartrate neutre. Dans ce cas, on peut rétablir l'équilibre par une addition convenable d'acide acétique. Mais nous ne pensons pas que cette circonstance se soit jamais présentée dans l'étude des vins, et nous ne nous en occuperons pas davantage.

Il résulte de cette discussion que, dans le vin, pour rendre certaine et complète la précipitation de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, il faut que la potasse excède notablement la proportion qui formerait du bitartrate avec la totalité de l'acide tartrique, et qu'elle soit voisine de la proportion qui saturerait la moitié des acides réunis. D'ailleurs, cette proportion n'est pas déterminée d'une manière absolue et elle peut varier dans des limites notables sans inconvénient.

C'est pourquoi, en tenant compte de la quantité de potasse que les vins renferment naturellement, laquelle est généralement capable de saturer un quart ou un sixième des acides réunis, il suffira d'ajouter aux vins une nouvelle quantité de potasse capable de saturer un cinquième environ des acides libres, pour être assuré de précipiter la totalité de l'acide tartrique sous forme de bitartrate.

Cette potasse peut être ajoutée, soit sous forme de potasse libre, comme il vient d'être dit, soit sous forme d'acétate de potasse, ce qui permet également des dosages exacts.

Le procédé que l'on vient de décrire s'applique essentiellement à des liqueurs étendues et comparables au vin. Si l'on opérait sur des liqueurs concentrées, ou sur le résidu sirupeux de l'évaporation du vin, on pourrait obtenir des résultats inexacts, en raison de la faible solubilité des bimalates alcalins dans un mélange éthéro-alcoolique. La solution aqueuse concentrée de ces sels se sépare, en effet, d'un pareil mélange sous la forme d'un sirop. De là résulterait un excès dans l'acidité du précipité.

Mais cette circonstance ne se présente ni dans l'étude des vins, ni dans celle du jus de raisin. Elle est d'ailleurs annoncée, comme on vient de le dire, par un changement

complet dans l'aspect du précipité; au lieu de se présenter sous la forme d'une matière blanche et cristalline, il revêt une apparence sirupeuse bien différente. On peut, même dans cette circonstance, opérer le dosage approximativement, en redissolvant ce précipité sirupeux dans 10 centimètres cubes d'eau, et mêlant le tout une seconde fois avec 20 centimètres cubes de la liqueur éthéro-alcoolique.

Terminons en indiquant le degré de précision que nous attribuons à notre procédé. Les erreurs nous paraissent ne pas dépasser 0gr,1 à 0gr,2 de bitartrate de potasse par litre de vin; ces chiffres reposent à la fois sur la concordance des expériences exécutées sur une même liqueur vineuse, et sur les essais synthétiques que nous exposerons plus loin.

Troisième essai (séparation de la chaux). — Cet essai est relatif aux vins qui contiennent de la chaux. La proportion de cette base peut être négligée dans la plupart des cas, le tartrate de chaux se précipitant tout d'abord dans les vins ordinaires pendant la séparation spontanée du tartre, de façon que la proportion de ce sel, qui demeure définitivement dissoute dans le vin, s'élève au plus à quelques centigrammes par litre.

Cependant il existe certains vins, particulièrement en Champagne, dans lesquels la chaux est plus abondante. Ces vins sont produits par une vigne développée sur des terrains crayeux. Une partie de ces sels demeure en dissolution dans les vins, à la faveur de l'excès de l'acide carbonique, introduit ou maintenu artificiellement dans ces vins. Soit que l'on évapore ces vins, soit que l'on essaye d'y doser l'acide tartrique par notre procédé, on retrouve une proportion notable de tartrate de chaux dans la crème de tartre.

Pour se soustraire à cette cause d'erreur, on laisse l'acide carbonique se dégager du vin, et on chauffe légèrement celui-ci, après y avoir ajouté quelques gouttes d'oxalate de soude. On permet au précipité d'oxalate de chaux de se déposer pendant quarante-huit heures, on décante, puis on procède au dosage comme à l'ordinaire.

IV. — Vérification du procédé.

Nous avons vérifié le procédé qui vient d'être décrit, par de nombreuses épreuves : les unes synthétiques, destinées à étudier séparément l'influence des divers principes qui peuvent exister dans les vins; les autres analytiques, exécutées sur les vins eux-mêmes. Nous allons résumer un certain nombre de ces vérifications, sans nous astreindre pourtant à les donner toutes, ce qui nous entraînerait trop loin. Plusieurs de nos observations ne sont pas d'ailleurs uniquement applicables à l'étude du procédé ; elles renferment des faits intéressants, soit pour la pratique des industries vinicoles, soit pour la théorie générale des combinaisons éthérées.

Nous partagerons les faits que nous avons observés en huit catégories, savoir :

A. Étude des mélanges artificiels formés avec la crème de tartre, l'acide tartrique, etc.

B. Mélanges artificiels renfermant de l'acide éthyltartrique.

C. Mélanges artificiels renfermant un grand nombre des principes naturels du vin.

D. Mélanges formés avec les vins naturels et les liqueurs artificielles renfermant du bitartrate de potasse, etc.

E. Mélange de deux vins naturels.

F. Contrôles tirés des solubilités.

G. Recherches sur l'évaporation des solutions d'acide éthyltartrique.

H. Évaporation des vins.

A. — *Mélanges artificiels formés avec le bitartrate de potasse, l'acide tartrique, etc.*

1. *Solution de crème de tartre alcoolisée.* 1 litre = 2gr,80.

10 centimètres cubes titrent 52 divisions de notre eau de baryte normale.

Influence de la proportion du mélange éthéro-alcoolique.

A 10 centimètres cubes de la solution précédente, on ajoute 10 centimètres cubes d'un mélange d'éther et d'alcool à volumes égaux. Le précipité, recueilli au bout de deux jours, titre 52.

Même solution. On ajoute 20 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Titre 51.

Même solution. On ajoute 50 centimètres cubes de mélange éthéro-alcoolique. Le précipité titre 50.

Même solution. On ajoute 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Le précipité titre 47.

Ces chiffres fixent la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique à 1 milligramme par 20 centimètres cubes. Ils ont été contrôlés à plusieurs reprises. Ce nombre se rapporte à une température comprise entre 10 et 15 degrés.

2. *Solution d'acide tartrique.* 1 litre = 4gr,5.

10 centimètres cubes titrent 210 divisions de notre eau de baryte.

On mêle 10 centimètres cubes de la solution tartrique avec

10 centimètres cubes de la même solution, préalablement saturés très exactement par la potasse, et on ajoute aussitôt 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Le précipité titre................	203
Bitartrate dissous................	5
	208 au lieu de 210.

Ce genre de dosage est très délicat, parce qu'il faut mesurer très exactement les deux volumes, et saturer avec beaucoup de précision l'un d'eux par la potasse. Nous avons vérifié à plusieurs reprises son exactitude.

3. Solution de crème de tartre, avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide malique et d'acétate de potasse. — Le dosage n'est pas altéré.

4. La même, avec addition simultanée d'une petite quantité d'acide acétique et d'acétate de potasse. — Dosage non altéré.

Cette addition rend plus faciles les dosages de l'acide tartrique, dans les liqueurs acides dont on a saturé la moitié par la potasse. On y reviendra un peu plus loin.

5. On prend une liqueur renfermant :

Acide tartrique.........................	0,020
Acide malique...........................	0,132

On titre par le procédé : le bitartrate trouvé équivaut à 0,021 d'acide tartrique.

6. On trouvera plus loin les essais faits sur plusieurs mélanges artificiels renfermant à la fois tous les acides connus du vin.

7. Dans une solution de tartrate neutre de potasse au centième, on ajoute une trace d'acide acétique : le mélange éthéro-alcoolique détermine un précipité sensible (après quarante-huit heures).

8. On prend 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de potasse au cinquantième, 10 centimètres cubes d'une solution étendue d'acide tartrique. On mélange et on ajoute 100 centimètres cubes du liquide éthéro-alcoolique. On obtient un précipité et une liqueur.

Titre acide de la liqueur..... ..	118 divisions.
Titre acide du précipité........	102 »

Il faut ajouter au précipité et retrancher de la liqueur le titre correspondant à la solubilité du bitartrate, soit 5 divisions. On trouve ainsi :

Liqueur..................................	113
Précipité................................	107

Si l'acide tartrique s'était changé entièrement en bitartrate, les deux titres devraient être égaux. On voit que le partage est réalisé presque exactement. Une légère addition d'acide acétique le rend plus complet, comme nous l'avons observé directement, et comme il résulte de l'expérience suivante, faite dans des conditions réciproques.

9. Solution de tartrate neutre de potasse au centième.

On prend 10 centimètres cubes de cette solution ; on les mêle avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide acétique au cinquantième. On ajoute 20 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

	gr.	
Le précipité équivaut à......	0,0815	bitartrate de potasse.
Bitartrate dissous dans 20^{cc}..	0,0010	
Total trouvé......	0,0825	
Calculé...........	0,0828	

On voit par ces exemples quels résultats fournit le procédé appliqué à des solutions simples d'acide tartrique, de tartrate neutre et de bitartrate de potasse.



B. — *Mélanges renfermant de l'acide éthyltartrique.*

1. On a pris une liqueur renfermant :

Eau	90,9
Alcool	8,1
Acide tartrique	1,0
	100,0

Cette liqueur est analogue au vin, en tant que rapports entre l'eau, l'acide total et l'alcool. Elle ne renferme pas d'acide éthyltartrique, au moment où elle vient d'être préparée; mais cet acide s'y formera, sous l'influence du temps ou de la chaleur.

10 centimètres cubes de la liqueur récemment préparée titrent 78 divisions. L'acide tartrique se titre exactement dans cette liqueur en suivant notre procédé, c'est-à-dire en saturant très exactement 10 centimètres cubes par la potasse libre, en mélangeant cette liqueur avec 10 centimètres cubes du liquide primitif, puis en ajoutant le mélange éthéro-alcoolique. Il se titre également en ajoutant de l'acétate de potasse et un peu d'acide acétique : on trouve ainsi 76 au lieu de 78.

Pour étudier l'influence de l'acide éthyltartrique, on détermine la formation de ce composé en chauffant une partie de la liqueur, dans un tube scellé, à 135 degrés, pendant quarante-quatre heures : le titre acide tombe alors à 65, et cet abaissement de titre ne varie pas, à la suite d'un échauffement plus prolongé. Il représente donc la limite de l'éthérification, dans un mélange tel que le précédent.

Il résulte de ces chiffres que 13 parties d'acide sur 78, c'est-à-dire 16 pour 100 de l'acide primitif, ont été neutralisées par l'effet de l'éthérification. Or cette neutralisation

répond, d'après nos expériences, à la formation à peu près exclusive de l'acide éthyltartrique (1) : dans cet acide, la capacité de saturation de l'acide tartrique n'a pas disparu entièrement, mais elle est réduite à moitié. D'où il résulte que 32 p. 100, c'est-à-dire un tiers de l'acide tartrique primitif, se trouvent transformés en acide éthyltartrique dans la liqueur.

100 grammes de la liqueur renferment donc maintenant :

Acide tartrique libre....................	0,68
Acide tartrique combiné à l'alcool (2)....	0,32
	10,0

On dose dans cette liqueur le bitartrate par le procédé (*voir* plus haut) ; on trouve, au lieu du titre primitif 78 :

Précipité................................	50
Bitartrate dissous........................	2
	52

Le calcul indique 65-13, c'est-à-dire 52, ou plus exactement 53, en tenant compte de l'éther neutre.

2. Même dosage, en employant l'acétate de potasse et l'acide acétique. — On trouve 54.

Ces essais prouvent que l'acide éthyltartrique n'est pas décomposé sensiblement, dans les conditions et dans les limites d'exactitude du dosage, c'est-à-dire lorsque l'on opère sur des liqueurs aussi étendues que le vin.

3. Pour nous rendre un compte plus complet des effets qui peuvent résulter de la présence de l'acide tartrique éthérifié,

(1) L'expérience prouve que, dans un mélange tel que celui dont il s'agit, l'éther tartrique ne dépasse pas le dixième du poids de l'acide éthyltartrique. On s'en assure en agitant la liqueur avec de l'éther, après l'avoir neutralisée.

(2) Le poids réel de cet acide combiné, en le supposant tout entier à l'état d'acide éthyltartrique, est égal à 0,37, puisque la combinaison transforme $C^8H^6O^{12} = 150$ en $C^{12}H^{10}O^{12} = 178$.

nous avons étudié des liqueurs plus concentrées. Les résultats obtenus par ces nouveaux essais s'accordent parfaitement avec le sens général des phénomènes ; ils fournissent même une méthode pour doser séparément l'éther tartrique, l'acide éthyltartique et l'acide tartrique, genre d'analyse qui ne paraît pas susceptible d'être exécuté autrement, dans l'état actuel de nos connaissances.

Voici les faits :

On a mélangé :

Eau	60,2
Alcool	28,0
Acide tartrique	11,8
	100,0

2 centimètres cubes du mélange titrent directement 190 divisions d'eau de baryte (titre acide, obtenu sans aucune précipitation).

D'autre part, le bitartrate contenu dans 4 centimètres cubes du même mélange, dosé par le procédé (*voir* p. 24), titre 189 divisions, résultat concordant avec le précédent, malgré la diversité des méthodes.

Pour déterminer l'éthérification, on a chauffé cette liqueur à 135 degrés, jusqu'à ce que le titre acide cessât de diminuer : ce qui a exigé quarante-quatre heures et abaissé le titre acide à 128 divisions.

Sur 100 parties d'acide tartrique primitif, 32,5 d'acide tartrique ont donc été neutralisées.

Il est ici nécessaire d'examiner la nature des composés éthérés qui prennent naissance.

Si l'acide tartrique s'était changé complètement en éther neutre, la proportion d'acide tartrique libre qui subsisterait, sur 100 parties, serait égale à

$$100 - 32,5 = 67,5 \text{ parties.}$$

Mais s'il s'était changé entièrement en acide éthyltartrique, ce dernier représenterait 32,5 du titre acide subsistant, et l'acide tartrique réel qui subsisterait serait égal à

$$100 - 2 . 32{,}5 = 100 - 65 = 35 \text{ seulement.}$$

En réalité, les deux composés se forment en même temps, comme nous l'avons vérifié en agitant avec de l'éther ordinaire ce mélange, après l'avoir exactement neutralisé par la baryte. Nous n'avons pas réussi à déterminer par des essais directs la proportion relative des deux composés éthérés; mais nous avons reconnu que l'acide éthyltartrique l'emporte de beaucoup sur l'éther tartrique, dans une liqueur comparable à la précédente.

Ce résultat est confirmé par un dosage d'acide tartrique, opéré suivant notre procédé. En effet, le titre correspondant au bitartrate a été trouvé égal à 82 divisions.

Ainsi l'acide tartrique libre, sur 128 divisions en représente 82. Donc l'acide éthyltartrique réel équivaut à 128 — 82 — 46.

Cet acide répond à une saturation égale de l'acide primitif, c'est-à-dire à 46 divisions sur le nombre qui a réellement disparu. Or ce dernier nombre est la différence entre le titre primitif 190, et le titre trouvé après éthérification : 128. Ainsi 190 — 128 = 62 représente le titre acide disparu, par suite de la formation des deux éthers, l'un neutre, l'autre acide. Mais on vient de voir que dans l'éther acide, 46 de l'acide tartrique primitif sont neutralisés. Donc la différence entre 62 et 46, c'est-à-dire 62 — 46 = 16, correspond à l'acide neutralisé complètement dans l'éther tartrique.

Ainsi sur 190 parties d'acide tartrique, dans la liqueur précédente, 16 parties se trouvent changées en éther tartrique

neutre, et 92 parties en acide éthyltartrique ; tandis que 82 parties conservent leur état de combinaison primitif. Ces chiffres représentent l'équilibre final d'éthérification, en raison des conditions de l'expérience.

D'après ces chiffres, la composition de la liqueur est donc en définitive la suivante :

Acide tartrique demeuré libre......	5,1
Acide tartrique sous forme d'acide éthyltartrique.	5,7
Acide tartrique sous forme d'éther tartrique......	1,0
Acide tartrique primitif........................	11,8

4. Ces résultats sont encore confirmés par les essais suivants, lesquels diffèrent des précédents par une addition finale d'acide acétique et d'acétate de potase, laquelle permet de prendre un peu moins de précautions dans la saturation de la moitié de la liqueur par la potasse :

2 centimètres cubes de la liqueur primitive du n° 3 sont saturés par de la potasse très exactement ; on y ajoute aussitôt 2 centimètres cubes de la même liqueur, 1 centimètre cube d'une solution d'acide acétique au dixième, et 2 centimètres cubes d'une solution d'acétate de potasse au dixième. Le titre du bitartrate trouvé par notre procédé est égal à 188 divisions (Le n° 3 titrait directement 190 divisions).

La même liqueur, après éthérification (voy. plus haut), a été titrée de même, c'est-à-dire en ajoutant à la fin, de l'acide acétique et de l'acétate de potasse. On a trouvé ainsi pour le titre du bitartrate : 80 divisions, chiffre qui concorde suffisamment avec le nombre 82 obtenu dans l'essai correspondant du n° 3.

On peut conclure de ces faits que l'acide tartrique éthérifié n'est pas décomposé sensiblement dans les conditions de nos expériences, lesquelles s'appliquent d'ailleurs principalement à des liqueurs étendues comparables à celles des nos 1 et 2.

Nous montrerons ailleurs, par des expériences directes que, la décomposition de cet acide éthérifié par l'eau est à peine commencée, au bout d'une heure de contact, à 100 degrés. C'est une nouvelle confirmation des résultats ci-dessus.

Mais il en serait tout autrement si l'on essayait de doser le bitartrate par évaporation, en opérant sur les liqueurs analogues à la précédente, ou bien sur les vins eux-mêmes. En effet, dans les conditions d'évaporation et d'action prolongée de l'eau, la décomposition de l'acide tartrique éthérifié peu devenir très notable, comme on le prouvera (p. 37).

5. On trouvera plus loin des dosages exécutés avec des liqueurs encore plus complexes que les précédentes, et renfermant à la fois de l'acide tartrique, de l'acide éthyltartrique, de l'acide succinique, de l'acide malique et de l'acide phosphorique.

C. — *Mélanges artificiels renfermant un grand nombre des principes naturels du vin.*

1. Le 13 janvier 1863 on a pesé :

Poids absolu	500	grammes.
Acide tartrique	53	»
Tartrate neutre de potasse	10	»
Acide succinique	8	»
Phosphate de soude cristallisé	10	»
Glycérine	50	»

Le tout a été dissous dans l'eau, en proportion telle, que le volume total de la liqueur était égal à 5^{lit},350 à la température de 8 degrés. Bientôt le bitartrate a commencé à se former dans la liqueur; au bout de trois jours, il s'était séparé 7 grammes de bitartrate. On a décanté la liqueur claire dans des flacons, où elle n'a plus donné qu'un précipité insensible.

La composition était alors la suivante :

Sur 1 litre :

Acide tartrique libre	9,2
Acide succinique	1,5
Tartrate de potasse neutre	1,1
Phosphate de soude cristallisé	1,85
Glycérine	9,2
Alcool	111,1

Le bitartrate susceptible de se former dans une pareille liqueur, si toute la potasse pouvait être séparée sous cette forme, serait égal à 1gr,85.

Le dosage opéré par notre procédé indique 1gr,80.

2. On a conservé cette liqueur pendant vingt mois : le 5 août 1864, on a procédé à un nouvel examen.

Le titre acide primitif, évalué entièrement comme acide tartrique, était à 11gr,1. Au bout de vingt mois, il est trouvé égal à 10gr,1.

D'où il suit que ce titre a diminué de 1 dixième, par suite de la formation des acides éthérés. Le poids de ceux-ci répond donc à 2 grammes environ des acides primitifs ; et le poids de la partie de ces derniers qui subsistent maintenant dans leur état primitif est égal à 9gr,1.

Supposons la répartition de l'alcool proportionnelle entre les acides donnés, ce qui peut être admis sans erreur notable, d'autant plus que l'acide tartrique est ici l'acide principal : en effet, il représentait au début 9gr,9 (en y comprenant l'acide neutralisé par la potasse). On trouve ainsi que, dans l'état présent des liqueurs, l'acide tartrique éthérifié représente 1gr.8 environ, et l'acides tartrique non éthérifié 8gr,1.

On applique le procédé. Le bitartrate trouvé par expérience répond à 7gr,8 d'acide tartrique, résultat conforme au calcul précédent.

3. Même liqueur du n° 2, c'est-à-dire renfermant de l'acide

éthyltartrique, lentement formé à la température ordinaire.

On prend 10 centimètres cubes de cette liqueur, on y ajoute 2 centimètres cubes d'une solution d'acide malique au quinzième, et 2 centimètres cubes d'une solution succinique au vingt-deuxième. On obtient ainsi 14 centimètres cubes, renfermant :

	gr.
Acide tartrique libre et salin............	0,081
Acide tartrique éthérifié................	0,018
Accide succinique......................	0,107
Acide malique..........................	0,132
Phosphate de soude cristallisé..........	0,019

On prend la moitié de ce mélange, on la neutralise exactement par la potasse, on y ajoute d'abord l'autre moitié, puis 60 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. On titre, après quarante-huit heures.

Premier essai.	Acide tartrique trouvé.........	0,0822
Deuxième essai.	Acide tartrique trouvé.........	0,0792
	Moyenne...........	0,0807

Il y a donc concordance entre le calcul et l'expérience, ce qui prouve que la décomposition de l'acide éthérifié n'intervient pas dans le dosage.

D. — *Mélanges formés avec les vins naturels et les liqueurs artificielles.*

1. Vin de Formichon 1861. Mélangé à volumes égaux avec une solution de bitartrate de potasse :

Titre du vin (bitartrate précipité directement)..	49	divisions.
Titre de la solution artificielle de bitartrate.....	50	»
	99	»

On mêle 10 centimètres cubes de ce vin avec 10 centimètres

cubes de la solution, on ajoute 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique, etc. ; on trouve :

Titre du précipité	92
Bitartrate dissous (calculé)	5
	97

Un grand nombre d'essais analogues ont été exécutés. Pour réussir, sans addition de potasse, il faut que le vin contienne un excès notable de cet alcali, relativement à l'acide tartrique qu'il renferme.

2. Nous croyons inutile de donner ici les détails relatifs à divers essais exécutés en ajoutant au vin de Formichon et au vin de Bordeaux de petites quantités soit d'acide tartrique, soit de tartrate de potasse, ces quantités étant connues à l'avance. — On a trouvé les résultats tels que ceux que l'on pouvait prévoir.

3. Vin de Formichon 1861.

Titre total du bitartrate de ce vin	49

On sature 10 centimètres cubes de ce vin par la potasse, on ajoute 10 centimètres cubes du même vin, puis 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Titre du bitartrate précipité	92
Bitartrate dissous	5
Trouvé	97
Calculé	98

Dans cette expérience, la potasse a été employée en proportion notablement plus grande que celle qui aurait saturé la moitié des acides du vin, puisque celui-ci contenait déjà une certaine quantité de potasse ($0^{gr},76$ par litre, équivalent au sixième des acides du vin). Nous la donnons pour montrer que la potasse ajoutée peut varier dans des proportions

sensibles, sans grave inconvénient pour les dosages ; car la proportion que nous prescrivons d'ajouter est beaucoup plus faible. Il est bon cependant de ne pas s'écarter de nos prescriptions.

4. Indiquons encore plusieurs essais que nous avons exécutés avec diverses espèces de cidre. La proportion de bitartrate, ou, pour mieux dire, la réaction acide du précipité éthéro-alcoolique, a été tantôt nulle, tantôt équivalente à 1 ou 2 divisions d'eau de baryte au maximum. Ces essais s'accordent avec l'absence bien connue de l'acide tartrique dans le cidre. Comme ce liquide renferme d'ailleurs de l'acide malique, de l'acide citrique, de l'acide succinique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique, etc., c'est-à-dire les acides du vin, sauf l'acide tartrique, les résultats négatifs qui précèdent constituent un nouveau contrôle.

E. — *Mélanges formés avec plusieurs vins différents.*

1.	Formichon 1863.	Bitartrate.....	24	divisions.
	Bordeaux ordinaire.	»	26	»
			50	»
	Mélange des deux vins à volumes égaux : trouvé....................		48	»
2.	Formichon 1862.....................		24	»
	Midi ordinaire......................		24	»
			48	»
	Mélange : trouvé..................		50	»
3.	Midi ordinaire..................		24	»
	Bordeaux ordinaire................		26	»
			50	»
	Mélange : trouvé........		50	»

On a fait un certain nombre de vérifications de ce genre. Elles ne réussissent que si les deux vins essayés renferment tous deux un excès de potasse relativement à l'acide tartrique, ce qui est le cas le plus ordinaire.

F. — *Contrôles tirés des solubilités.*

Dans aucune expérience nous n'avons trouvé une proportion d'acide tartrique supérieure à celle qui répond à la solubilité du bitartrate de potasse, dans l'eau alcoolisée à la température des expériences. Comme les vins examinés renferment presque tous un excès de potasse, relativement à celle qui est nécessaire pour former du bitartrate avec l'acide tartrique, ce fait constitue un contrôle fort important.

Ce contrôle est rendu plus caractérisé, si l'on remarque que les moûts et les vins récents contiennent des proportions d'acide tartrique qui sont en relation directe avec la solubilité du bitartrate, à la température du moût ou du vin, ou plus exactement avec cette solubilité à la température la plus basse que le liquide ait acquise pendant le cours de sa conservation. En un mot, dans un vin récent, où la potasse domine, et qui n'a pas subi l'action de sels calcaires, soit naturels, soit ajoutés à dessein (sulfate de chaux), on peut calculer à peu près la proportion du bitartrate, et par conséquent, dans la plupart des cas, calculer celle de l'acide tartrique, en admettant que l'on a affaire à une solution saturée de crème de tartre, dans l'eau alcoolisée, à la température du vin.

Pour mettre en évidence cette corrélation, nous allons reproduire une Table de solubilité donnée par Chancel (*Comptes rendus*, t. LX, p. 409, 1865). Suivant ce savant, 1000 parties d'un liquide formé de 10,5 alcool et 89,5 eau dissolvent :

A	0°	1,4	bitartrate de potasse.
	5	1,7	»
	10	2,1	»
	5	2,5	»

	°		
A	20	3,0	bitartrate de potasse.
	25	3,7	»
	30	4,6	»
	35	5,7	»
	40	7,0	»

D'après nos observations sur le même sujet, ces nombres paraissent voisins des nombres réels, quoique un peu faibles en général.

Voici divers faits à l'appui des assertions précédentes.

1. Jus du raisin noir de Givry, après quinze jours de fermentation en cuve (1863).

Un litre contient :

Alcool.................	92 centimètres cubes.
Bitartrate..............	5gr,6

Ce dernier nombre répond en effet à la température de la fermentation (35 à 40 degrés).

2. Jus du raisin de Formichon, après six jours de fermentation.

Un litre contient :

Alcool.................	90 centimètres cubes.
Bitartrate..............	6gr,6

3. Jus du raisin de Montmelas, après six jours de fermentation.

Un litre contient :

Alcool.................	95 centimètres cubes.
Bitartrate..............	4gr,9

4. Au bout de quelques mois de conservation, le vin s'étant refroidi, le bitartrate se précipite peu à peu. Sa proportion, dans les vins analogues aux précédents, tombe alors à un chiffre voisin de 3 grammes par litre.

Le vin de Formichon, par exemple, au bout de deux mois, ne renfermait plus que 3gr,1 ;

5. Au bout d'une année, dans les vins de nos climats, le bitartrate se trouve compris en général entre 3 et 2 grammes par litre.

Tel est : Formichon 1862, analysé en 1863.

Alcool................	110 centimètres cubes.
Bitartrate............	2gr,9

6. Des chiffres un peu plus faibles, tels que les suivants, répondent à une richesse alcoolique plus considérable.

Savigny (pinot rouge) 1862 :

Alcool................	122 centimètres cubes.
Bitartrate............	1gr,6

Savigny (pinot blanc) 1863 :

Alcool................	137 centimètres cubes.
Bitartrate............	1gr,6

Nous pourrions citer un grand nombre de chiffres analogues.

7. Au bout de quelques années, le bitartrate et l'acide tartrique peuvent diminuer encore, sous l'influence de causes étrangères à la solubilité de ce sel dans l'eau alcoolisée, telles que :

La formation de l'acide éthyltartrique ;

La précipitation d'une laque formée par le bitartrate et les matières colorantes oxydées, conformément à des observations sur lesquelles l'un de nous a déjà donné quelques détails ;

Les fermentations spéciales de l'acide tartrique, etc.

On y reviendra.

Donnons encore un fait relatif à la solubilité.

8. Vin de Savigny gelé 1861 :

Alcool	120 centimètres cubes.
Bitartrate	0gr,92

On voit que la congélation a eu pour effet de diminuer notablement la solubilité du bitartrate, résultat conforme aux prévisions normales.

G. — *Recherches sur l'évaporation des solutions d'acide éthyltartrique.*

Avant d'aborder les contrôles tirés du poids de la crème de tartre qui se sépare pendant l'évaporation du vin, il est nécessaire d'exposer les résultats que nous avons obtenus en évaporant les solutions d'acide éthyltartrique. Ces résultats établissent en effet l'existence de deux influences opposées, dont l'une tend à augmenter la proportion finale de l'acide tartrique, tandis que l'autre tend à la diminuer. Ces deux influences entrent d'ailleurs en jeu dans les dosages de la crème de tartre du vin par évaporation. Voici les faits.

Commençons par des liqueurs riches en alcool, pour bien montrer le sens des phénomènes.

1. On a pris la liqueur suivante déjà citée :

Acide tartrique	11,8
Alcool	28,0
Eau	60,2

2 centimètres cubes titrent 190 divisions.

On l'a chauffée à 135 degrés pendant quarante-quatre heures. Au bout de ce temps, elle titrait 128 divisions et elle renfermait :

Acide tartrique libre	5,1
Acide tartrique sous forme d'acide éthyltartrique	5,7
Acide tartrique sous forme d'éther tartrique	1,0

2 centimètres ont été mélangés avec 18 centimètres cubes d'eau, et on a chauffé le tout à 100 degrés pendant une heure dans un tube scellé. Le titre acide s'est élevé à 131. La décomposition était donc à peine commencée, malgré la la grande quantité d'eau employée.

Au bout de trente-deux heures de chauffe à 100 degrés, dans un tube scellé, le titre acide du même mélange s'est élevé à 160 divisions. La décomposition n'avait donc atteint à ce moment que les trois cinquièmes de sa valeur totale.

Dans ces conditions, la décomposition ne peut jamais devenir complète, puisque l'alcool n'est pas éliminé. En tenant compte de la décomposition du mélange, et d'après les lois de l'équilibre d'éthérification, on trouve que le titre acide final doit être de 180 divisions. Pour revenir à 190, c'est-à-dire pour transformer complètement l'acide éthyltartrique en acide tartrique, il faudrait éliminer complètement l'alcool.

Ces faits montrent quel est le degré de la stabilité de l'acide éthyltartrique en présence d'un excès d'eau, lorsqu'on procède sans éliminer l'alcool contenu dans les liqueurs. L'action de l'eau est mise ainsi en évidence, en dehors de toute complication étrangère.

2. Indiquons maintenant l'influence de l'évaporation. 2 centimètres cubes de la liqueur ci-dessus ont été étendus de 18 centimètres cubes d'eau, et le tout chauffé au bain-marie, dans un matras ouvert à long col, de façon à permettre une évaporation partielle, mais très lente, et qui éliminât l'alcool, de préférence à l'eau (1).

Titre acide initial, 128 divisions.

(1) Ces expériences ont été faites avec des tubes et matras de verre dur, c'est-à-dire avec un verre que l'eau acidulée par des acides organiques n'attaquait pas d'une manière appréciable, dans les conditions des essais : on s'en est assuré directement.

Au bout d'une heure, 128 divisions.

Au bout de cinq heures, 131 divisions.

On ajoute une nouvelle proportion d'eau.

Au bout de dix-sept heures, 150 divisions.

Ces nombres mettent en évidence la décomposition. Elle paraîtra même plus rapide que dans le cas des vases scellés, si l'on remarque qu'une partie de l'éther tartrique et de l'acide éthyltartrique ont dû s'évaporer, comme le prouvent les expériences suivantes.

3. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive sont étendus de 18 centimètres cubes d'eau. On évapore le tout à sec, dans un matras, au bain-marie.

Titre initial, 128.

Au bout de deux heures, le mélange titre 126.

Il y a ici une perte évidente du titre acide, par suite de l'évaporation. Elle serait plus manifeste si l'on pouvait tenir compte de la portion d'acide éthyltartrique éthérifié qui se décompose en même temps, et qui accroît le titre acide de la liqueur.

4. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive sont étendus de 18 centimètres cubes d'eau. On maintient le tout au bain-marie dans un ballon à long col, mais sans renouveler l'eau.

Titre initial, 128 divisions.

Au bout de trente-trois heures, la liqueur se trouve évaporée à sec : elle titre alors 144 divisions, titre inférieur à celui de la liqueur du n° 2, qui avait subi dix-sept heures de chauffe seulement, mais sans évaporation à sec.

5. 2 centimètres cubes de la liqueur primitive, et 18 centimètres cubes d'eau ; dans un matras à long col.

Titre initial, 128.

Une heure à 100 degrés, sans évaporer à sec : 128.

Dix-sept heures à 100 degrés ; le liquide étant évaporé à sec : 117.

Les nombres des expériences 3 et 5 attestent l'évaporation non seulement de l'éther tartrique, mais d'une partie de l'acide éthyltartrique. En effet, l'évaporation du premier composé ne change rien à l'acidité. Celle du second est la seule capable de produire un pareil résultat, puisque l'éther tartrique est neutre, tandis que l'acide éthyltartrique est acide.

6. Ces résultats doivent être attribués entièrement à l'évaporation de l'acide éthyltartrique; l'acide tartrique lui-même n'y entre pour rien. Nous avons vérifié ce fait fondamental par des expériences directes.

En effet, l'acide tartrique n'est pas volatil à 100 degrés, en présence de l'eau. 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de cet acide, titrant 77, ont été évaporés à sec au bain-marie, et chauffés pendant dix-sept heures, avec addition réitérée de petites quantités d'eau, de façon à reproduire sans cesse l'évaporation. Le titre final a été 77, précisément égal au titre initial.

7. Ces faits s'appliquent également aux solutions plus étendues et comparables aux vins. En effet, les liqueurs précédentes, après dilution par les quantités d'eau indiquées, étaient déjà dans ces conditions. Mais voici deux expériences plus directes.

On prend :

Acide tartrique	1,0
Alcool	8,1
Eau	90,9

Cette liqueur titre 78 divisions.

Pour déterminer l'éthérification, on a chauffé cette liqueur à 135 degrés, pendant vingt heures, dans un tube scellé. Elle titre alors 71 divisions : un cinquième environ de l'acide tartrique s'y trouve maintenant sous la forme d'acide éthyltartrique.

Dans le but d'étudier à 100 degrés l'influence de l'eau sur ce liquide, comparable au vin par sa dilution, 10 centimètres cubes dudit liquide ont été additionnés de 10 centimètres cubes d'eau, placés dans un matras à col long et ouvert, puis chauffés au bain-marie pendant deux heures. On opérait sur deux échantillons à la fois.

Au bout de ce temps, un échantillon renfermait encore de l'eau : il titrait 69 divisions.

L'autre échantillon était évaporé à sec : il titrait également 69 divisions.

Dans un cas comme dans l'autre, il y a donc eu évaporation partielle de l'acide éthyltartrique. Cette évaporation est d'ailleurs plus forte que les nombres ci-dessus ne l'indiquent; car il est évident que l'action de l'eau a dû déterminer en même temps une décomposition partielle de l'acide éthérifié.

8. Liqueur renfermant un certain nombre des principes du vin (*voir* p. 454 et 455).

10 centimètres cubes renferment :

Acide tartrique libre et salin.............	0,081
Acide tartrique éthérifié..................	0,018
Acide succinique libre et éthérifié........	0,015
Acide phosphorique (P^2O^5)...............	0,004

10 centimètres cubes titrent 82.

On étend 10 centimètres cubes de cette liqueur avec 10 centimètres cubes d'eau, et on maintient le tout au bain-marie. dans une fiole, pendant deux heures. Il y a évaporation à sec. Le titre acide tombe à 75.

Ce résultat concorde avec les précédents ; mais il est moins net, parce que l'on peut attribuer une partie de la différence dans le titre acide à la volatilisation partielle de l'acide succinique.

En résumé, les solutions qui renferment l'acide tartrique



éthérifié éprouvent, par le fait de l'évaporation, deux actions distinctes et dont l'influence sur l'acidité des liqueurs est tout à fait opposée :

1° Une partie de l'acide éthérifié disparaît lentement sous la forme d'un composé volatil. Cette volatilisation s'opère à 100 degrés, en présence de la vapeur d'eau. Elle a pour résultat une diminution dans le titre acide total. Mais cette diminution porte tout entière sur l'acide éthérifié ; elle ne change rien à l'acide tartrique proprement dit.

La volatilisation lente des acides éthérifiés est fort importante dans la question qui nous occupe. En effet, il est évident qu'elle s'opère également dans le cours de l'évaporation du vin. La connaissance de ce fait explique en grande partie les difficultés rencontrées par tous les auteurs qui ont cherché à déterminer la proportion des acides volatils du vin.

2° Une portion de l'acide éthérifié, de l'acide tartrique, par exemple, se décompose par l'action prolongée de l'eau à 100 degrés, en reproduisant de l'alcool et de l'acide tartrique.

Cet acide était entièrement neutralisé dans l'éther tartrique, il avait perdu la moitié de son acidité dans l'acide éthyltartrique. La décomposition de l'acide éthérifié a donc pour effet d'accroître à la fois l'acidité totale et la proportion de l'acide tartrique libre.

La décomposition a lieu en vase clos, en présence d'un excès d'eau.

Elle s'opère encore mieux pendant le cours de l'évaporation d'une liqueur alcoolique, telle que le vin, parce que l'alcool libre s'évapore, ce qui détruit l'équilibre d'éthérification. Toutefois, si l'évaporation est rapide, la décomposition n'a lieu que dans des limites très faibles. Mais si l'évaporation dure plusieurs heures, comme dans le cas d'une évaporation faite au bain-marie et à une température voisine de 100 degrés,

la quantité d'acide éthyltartrique décomposé, et, par conséquent, la quantité d'acide tartrique régénéré, s'accroît lentement avec la température. Cependant la décomposition demeure généralement incomplète, dans les conditions ordinaires des opérations, parce que leur durée n'est pas assez considérable.

De ces faits résulte en définitive un accroissement dans l'acidité primitive.

Précisons cette dernière indication.

L'acide tartrique éthérifié peut exister sous deux formes principales, savoir : l'éther tartrique et l'acide éthyltartrique. Or, dans une liqueur comparable au vin par sa dilution et contenant 10 p. 100 d'alcool, l'expérience prouve que l'acide éthyltartrique peut représenter (au bout de quelques années de conservation) un poids égal au quart ou au tiers de l'acide tartrique primitif; tandis que le poids de l'éther tartrique ne dépasse guère la soixantième partie du poids du même acide tartrique primitif. Observons d'ailleurs que l'acide tartrique est complètement neutralisé dans l'éther tartrique; tandis que la moitié de son acidité subsiste dans l'acide éthyltartrique.

Il suit de là que, lorsque l'éther tartrique s'évapore, l'acidité ne change pas; mais lorsqu'il se décompose, elle s'accroît de toute la proportion décomposée. Cette action ne produit d'ailleurs que des effets peu sensibles, dans une liqueur analogue au vin, puisque l'éther tartrique y est peu abondant.

L'acide éthyltartrique joue un rôle plus important, en raison de sa proportion. Son évaporation diminue l'acidité d'une quantité proportionnelle. Au contraire, sa décomposition par l'eau a pour effet d'accroître à la fois l'acidité totale et la proportion de l'acide tartrique libre.

Terminons par quelques observations exécutées sur les vins eux-mêmes, et qui confirment les développements précédents.

1. *Vin de Bordeaux.* — On évapore 2 litres de ce vin, jusqu'à réduction de la liqueur au tiers du volume primitif. Le titre acide diminue de 76 à 68. Cette diminution peut être attribuée ici en partie à l'acide acétique, à l'acide succinique et aux acides analogues; mais la volatilisation des acides éthérés y concourt certainement.

2. *Vin de Saint-Emilion* (1857). — 1 litre de ce vin renferme : acide total (estimé par l'équivalent de l'acide tartrique), 6gr,7.

On évapore à sec 10 centimètres cubes au bain-marie. On constate que le titre acide a diminué dans une proportion considérable. Ce titre est d'ailleurs difficile à déterminer avec précision sur une liqueur ainsi évaporée, en raison de la forte coloration brune qu'elle prend vers la fin de l'évaporation.

Ce premier fait acquis, cherchons son influence sur l'acide tartrique.

10 centimètres cubes du même vin fournissent, par notre procédé de dosage :

Bitartrate (sans addition de potasse)...	0,0170
Bitartrate (avec addition de potasse) ..	0,0175

On fait bouillir le même vin pendant une heure, dans un matras à long col, sur un feu très ménagé, et en renouvelant l'eau qui s'évapore.

On trouve alors :

Bitartrate (sans addition de potasse)...	0,0212
Bitartrate (avec addition de potasse)...	0,0207

Ces chiffres prouvent que l'acide tartrique salin s'est accru pendant l'évaporation d'une manière sensible, aux dépens de l'acide éthéré, et conformément à ce qui se passe lorsqu'on opère avec une simple solution d'acide éthyltartrique dans l'eau alcoolisée.

L'évaporation à sec du même vin conduit à un nombre encore plus élevé. Mais nous ne donnerons pas ce dernier chiffre, le regardant comme peu certain, parce que le précipité éthéro-alcoolique obtenu avec une liqueur de ce genre ne présente pas l'aspect cristallin et défini de la crème de tartre. A simple vue, il est évident que ce précipité renferme en outre et en proportion notable des matières insolubles et humoïdes, différentes du bitartrate, et probablement aussi un peu de malates (*voir* plus loin).

3. Divers autres essais sur plusieurs vins de Bordeaux et de Beaujolais, essais que nous supprimons pour ne pas trop allonger ce Chapitre, ont confirmé les résultats précédents.

Toutes les observations que nous venons d'exposer nous paraissent d'une grande importance pour le dosage exact de l'acide tartrique dans les vins. Elles montrent combien il serait désirable de pouvoir doser non seulement l'acide libre, mais aussi l'acide éthérifié, acide dont la proportion, dans une liqueur telle que le vin, peut s'élever au bout de quelques années jusqu'au tiers de l'acide tartrique immédiatement sensible.

Nous avons fait divers essais pour y parvenir. On peut en effet atteindre le but, lorsqu'on se borne à opérer avec une solution d'acide éthyltartrique dans l'eau pure ou alcoolisée : il suffit, pour décomposer cet acide, d'ajouter à la liqueur une quantité convenable de potasse (en proportion sensiblement équivalente à l'acide tartrique final). On maintient le tout à 100 degrés, pendant une vingtaine d'heures. Le dosage s'effectue ensuite de la manière suivante : on ajoute à la liqueur une quantité d'acide acétique à peu près équivalente à la potasse employée, puis on y verse le mélange éthéro-alcoolique, avec les précautions ordinaires. Nous avons ainsi

obtenu des résultats satisfaisants, en opérant avec des solutions simples d'acide éthyltartrique.

Mais nous n'avons pas cru devoir poursuivre l'étude du procédé ainsi modifié, parce qu'il ne s'applique plus aux vins. En effet, les vins, soumis à l'influence simultanée de la potasse et de la chaleur, éprouvent une altération profonde, et se chargent de matières humoïdes que le mélange éthéro-alcoolique précipite en même temps que la crème de tartre.

H. — *Contrôle par évaporation des vins.*

Terminons par les contrôles tirés du poids du bitartrate formé pendant l'évaporation des vins. Les faits que nous venons d'exposer montrent que ces contrôles ne sont pas irréprochables, puisque le poids de l'acide tartrique réel change pendant l'évaporation. Cependant ils représentent encore une certaine approximation. On jugera leur valeur plus clairement par les faits qui vont suivre.

Disons d'abord que le contrôle par évaporation n'offre un sens précis que s'il s'agit des vins dans lesquels la potasse se trouve en excès sensible sur les proportions convenables pour former du bitartrate. S'il y avait un excès d'acide tartrique, par exemple, ce qui arrive pour certains vins, le contrôle perdrait toute signification.

1. On a pris :

Vin de Formichon (1863), 500 centimètres cubes.

Mélange éthéro-alcoolique, 500 centimètres cubes.

	gr.
Le précipité recueilli au bout de trois jours pesait..	1,12
Bitartrate dissous (calculé)........................	0,025
	1,145

Soit, pour 1 litre............ $2^{gr},3$.

D'autre part, 1 litre du même vin a fourni par évaporation :

	gr.
Bitartrate brut recueilli	2,8
Ce sel renfermait : bitartrate réel (1)	2,5
Il faut ajouter à ce poids celui du bitartrate dissous dans l'eau mère (50 centimètres cubes)	0,2
	2,7

La différence entre 2gr,3 et 2gr,7 peut être regardée comme correspondante à l'acide éthyltartrique décomposé pendant l'évaporation, comme il a été démontré plus haut.

2. Vin rouge de Savigny 1860.

10 centimètres cubes, titrés par notre procédé, fournissent :

	gr.
Bitartrate	0,016
Soit par litre	1,60

D'autre part, 1 litre évaporé et réduit à 100 centimètres cubes dépose :

Crème de tartre........................ 1gr,21

laquelle contient :

	gr.
Bitartrate réel	1,17
En ajoutant le poids du bitartrate dissous dans l'eau mère	0,48
On trouve	1,65

résultat concordant avec le dosage effectué par notre procédé.

Sur les parois des bouteilles qui renfermaient le vin précédent, se trouvait un léger dépôt de crème de tartre, soit, pour 1 litre, d'après notre analyse :

Bitartrate réel du dépôt........................ 0gr,011

Nous appelons l'attention sur cette circonstance.

(1) La différence est due aux diverses substances qui deviennent insolubles pendant l'évaporation.

3. Vin de Bordeaux.

Bitartrate, par notre procédé, par litre :

	gr.
Sans addition de potasse................	2,30
Avec addition de potasse................	2,30

1 litre évaporé et réduit à 35 centimètres cubes dépose :

Crème de tartre brute.................. 2gr,60

laquelle contient :

	gr.
Bitartrate réel..................................	2,50
En ajoutant le poids du bitartrate de l'eau mère..	0,18
On trouve............	2,68

L'écart entre 2gr,68 et 2gr,30 est du même ordre que celui de l'expérience n° 1, et s'explique de même par la décomposition de l'acide éthyltartrique.

Ajoutons d'ailleurs que les bouteilles de ce vin de Bordeaux renferment un dépôt sensible de crème de tartre, soit, pour 1 litre :

Bitartrate réel........................ 0gr,024

Nous croyons inutile de multiplier les exemples de ces vérifications. Nous signalerons seulement quelques précautions qu'il est nécessaire d'observer dans l'estimation du poids du bitartrate réel.

On évapore 1 litre de vin : on commence à séparer la crème de tartre, lorsque la liqueur est réduite à 100 ou 150 centimètres cubes, et après vingt-quatre heures de repos. Cette première séparation a pour but d'éviter l'interposition dans les cristaux, d'une trop grande masse d'eau mère concentrée et presque sirupeuse.

On sépare encore ce qui cristallise, en réduisant de nouveau la liqueur jusqu'à 50 centimètres cubes, toutes les fois que

l'état sirupeux des liqueurs permet de pousser jusque-là la concentration.

On réunit les deux dépôts. La crème de tartre doit être alors lavée légèrement et rapidement avec de petites quantités d'eau que l'on réunit aux eaux mères. Cela fait, on égoutte les cristaux sur du papier à filtre, puis on les sèche à l'étuve, à la température de 100°.

On pèse enfin la crème de tartre brute.

Pour estimer le bitartrate réel, on peut procéder par incinération, et déterminer le titre alcalin du résidu. Mais nous préférons dissoudre la crème de tartre brute dans l'eau tiède, de façon à obtenir un volume déterminé de liqueur : on fait alors un essai alcalimétrique, d'où l'on conclut la crème de tartre réelle.

En suivant l'un ou l'autre de ces deux modes d'opérer, on néglige le tartrate de chaux contenu dans la crème de tartre brute, ce qui est permis dans la plupart des cas. Cependant, si la chaux était trop abondante pour que le poids de ce corps fût négligeable, il serait nécessaire d'éliminer la chaux à l'avance et dans la liqueur primitive elle-même (*voir* p. 443).

L'estimation du bitartrate qui reste dissous dans l'eau mère obtenue par évaporation est le point le plus délicat; aussi faut-il réduire autant que possible le volume de cette eau mère, et, par conséquent, la correction correspondante.

En général, pour déterminer ce bitartrate, nous ajoutons à l'eau mère deux fois son volume d'alcool. On recueille le précipité, après vingt-quatre heures de repos. On le lave légèrement, et on le traite comme ci-dessus.

Dans cette dernière circonstance, la difficulté du dosage résulte de la présence des acides autres que l'acide tartrique et accumulés dans le résidu; elle résulte particulièrement

des malates que ce résidu renferme. En raison de la présence de ces sels, il n'est pas possible de mélanger l'eau mère avec une liqueur éthéro-alcoolique, mais seulement avec l'alcool. En effet, les malates concentrés sont très peu solubles dans un mélange d'alcool et d'éther : ils s'en séparent, sous la forme d'une couche huileuse. Cet accident ne pourrait être prévenu qu'en étendant l'eau mère d'une quantité d'eau assez considérable pour diminuer notablement l'exactitude de la dernière précipitation de bitartrate.

A la rigueur, on pourrait mesurer le volume de l'eau mère, et calculer la proportion du bitartrate qu'elle renferme, d'après les tables de solubilité de ce sel dans l'eau pure. Le nombre ainsi calculé serait un peu trop fort: mais l'erreur est négligeable, parce qu'elle s'applique à une petite correction.

Il faut au contraire se garder de calculer le poids du bitartrate dissous, d'après celui du carbonate de potasse fourni par l'incinération de l'eau mère. En effet, dans un grand nombre de cas, la potasse excède l'acide tartrique (relativement à la formation du bitartrate) et elle s'accumule dans cette eau mère.

Les détails qui précèdent montrent que le dosage du bitartrate par évaporation est long et pénible. Pour offrir quelque garantie d'exactitude, il exige l'évaporation d'une grande masse de liquide. Il indique d'ailleurs le poids du bitartrate susceptible de se produire par l'évaporation, et non celui de l'acide tartrique actuellement existant dans le vin. Non seulement il laisse ignorer si le vin renferme un excès d'acide tartrique ou de potasse; mais il fournit en général un nombre supérieur à celui de l'acide réel, à cause de la décomposition de l'acide éthérifié; enfin, cet excès varie, ainsi que la décomposition qui le produit, suivant la durée et les autres conditions de l'évaporation.

L'erreur ainsi commise peut s'élever au quart et même au tiers du poids réel de l'acide tartrique, comme il résulte des épreuves synthétiques que nous avons développées (p. 449). Elle peut même être plus grande encore, lorsque l'acide tartrique excède la potasse dans le vin.

C'est en raison de ces circonstances que nous avons cru devoir abandonner le dosage de l'acide tartrique par évaporation. Cependant ce procédé peut fournir dans la plupart des cas des vérifications utiles, sinon comme valeurs absolues, du moins au point de vue de la grandeur relative des quantités que l'on veut apprécier.

DEUXIÈME SECTION

Dosage de la potasse dans le vin.

Nous allons exposer :

I. Les procédés anciens ;

II. Notre nouveau procédé ;

III. La vérification de ce dernier procédé, par des expériences analytiques et synthétiques.

I. — Procédés anciens.

1° Le dosage de la potasse dans un vin, comme dans tout autre liquide organique, peut être exécuté avec beaucoup de rigueur par les méthodes ordinaires, c'est-à-dire en évaporant à sec, incinérant le résidu avec précaution, à la plus basse température possible, et avec addition successive de quelques gouttes d'acide nitrique ou sulfurique, enfin en dosant la potasse dans le résidu par le bichlorure de platine alcoolisé.

2° Un procédé moins exact, quoique plus usité, consiste

à chauffer au rouge le résidu d'évaporation, sans aucune addition, et sans pousser l'incinération jusqu'à la destruction complète du charbon. On reprend par l'eau, et on détermine avec une liqueur titrée la proportion d'alcali (carbonaté) que la liqueur renferme. En admettant que cet alcali soit constitué exclusivement par la potasse, un calcul très simple donne la proportion de cette dernière.

Un tel essai suffit pour la plupart des applications industrielles. Cependant il n'est pas rigoureusement exact, parce qu'il néglige les sels alcalins autres que le carbonate, les phosphates par exemple, et parce qu'il suppose la totalité de l'alcali soluble constituée par la potasse, supposition suffisamment applicable à la plupart de nos vins, mais qui se trouve en défaut pour certains vins produits sur les bords de la mer et qui renferment de la soude.

3° Quelques auteurs ont encore proposé de déduire le poids de la potasse de celui du bitartrate déposé spontanément pendant l'évaporation du vin. Mais les nombres ainsi obtenus sont peu exacts. En effet, il est rare que le poids de la potasse soit précisément proportionnel à celui du bitartrate qui se précipite ainsi. Dans la plupart des vins, surtout dans les vins conservés depuis plusieurs années, la potasse totale excède celle du bitartrate déposé par évaporation.

Le seul procédé rigoureux pour doser la potasse est donc celui qui repose sur l'incinération. Malheureusement, ce procédé est assez long et pénible, et il exige des masses de liqueurs notables pour conduire à des résultats exacts. En effet, 1 litre de vin renferme en général des quantités de potasse comprises entre $0^{gr},4$ et 1 gramme. Si donc on opérait sur 10 centimètres cubes seulement, les quantités d'alcali seraient comprises entre 4 et 10 milligrammes, proportion peu convenable pour des dosages précis.

II. — Nouveau procédé.

En raison de cette circonstance, nous avons fait quelques essais pour instituer un nouveau procédé, plus expéditif : il est fondé sur le même principe que le dosage de l'acide tartrique, c'est-à-dire sur l'insolubilité du bitartrate de potasse dans un mélange d'alcool et d'éther. Il suffit en effet d'ajouter au vin une quantité d'acide tartrique suffisante, pour parvenir à enlever la potasse à tous les autres acides organiques, et à la séparer entièrement sous forme de bitartrate. Dans ces conditions, notre procédé permet de doser la potasse totale, avec une exactitude tolérable. A la vérité, la précision est moindre que dans un dosage exécuté par le bichlorure de platine, après incinération. Mais elle est comparable à celle des procédés ordinaires. On opère d'ailleurs rapidement, et sur 10 centimètres cubes de vin seulement.

Indiquons d'abord la manière d'opérer, puis nous résumerons les vérifications.

Essai de la potasse. — On prend 10 centimètres cubes du vin que l'on veut essayer, on y ajoute d'abord 5 centimètres cubes d'une solution renfermant 1 centième d'acide tartrique (1), puis 30 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux. Le reste des opérations s'exécute comme à la page 434. On termine par un essai alcalimétrique.

Le poids de la potasse se calcule alors par une simple proportion : à chaque équivalent d'acide libre, trouvé dans le dosage du bitartrate,

$$C^4H^5KO^6 = 188,$$

(1) Rigoureusement exempt de potasse.

correspond un équivalent de potasse,

$$\frac{1}{2}\,K^2O = 47,$$

contenue dans le vin primitif. On voit que le poids de la potasse est précisément le quart du poids du bitartrate.

Il faut ajouter à ce chiffre une correction relative à la solubilité du bitartrate dans le mélange éthéro-alcoolique, c'est-à-dire un demi-milligramme de potasse environ pour 30 à 40 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique employé.

Dans cet essai, il est indispensable de ne pas employer une solution tartrique plus concentrée que celle qui vient d'être définie. Si l'on employait une liqueur acide plus concentrée, l'eau mère qui imprègne le bitartrate et le filtre sur lequel on le recueille, serait trop acide, et son élimination complète exigerait un lavage lent et prolongé ; ce qui exposerait à trouver un titre acide trop fort, correspondant à un excès de potasse. On serait d'ailleurs averti de cette erreur par la divergence des résultats obtenus dans deux essais successifs. Quoi qu'il en soit, c'est une cause d'inexactitude fort grave, et contre laquelle on doit se prémunir.

III. — Vérifications du procédé.

Ces vérifications reposent sur les épreuves suivantes :

A. Dosage comparatif de la potasse par incinération ;

B. Détermination de la potasse dans les vins réduits par concentration à un petit volume ;

C. Étude de l'influence des divers acides organiques sur la précipitation du bitartrate de potasse.

A. — *Dosage de la potasse par incinération.*

1. Ce dosage a été pratiqué de la manière suivante, et comme suite des opérations décrites plus haut.

On évapore 1 litre de vin, et on réduit le tout à 50 ou 60 centimètres cubes. D'une part, on recueille la crème de tartre qui se sépare, on l'incinère et on y détermine exactement la potasse. D'autre part, on évapore à sec l'eau mère, on l'incinère, et on détermine la potasse.

Le vin de Formichon 1862 et un vin rouge de Bordeaux ordinaire ont été soumis à cette épreuve. Les résultats, pour la potasse totale, ont concordé à $0^{gr},05$ environ par litre.

2. On peut encore procéder ainsi : on précipite 20 centimètres cubes de vin par le mélange éthéro-alcoolique, et on étudie d'une part le précipité (*a*), d'autre part l'eau mère (*b*), au bout de quarante-huit heures de repos.

(*a*) Le précipité n'est pas formé par du bitartrate pur, comme nous l'avons déjà dit à plusieurs reprises ; mais il est facile de reconnaître que son titre acide est équivalent au titre alcalin de la partie soluble de la cendre qu'il fournit. Cette vérification a été exécutée à diverses reprises ; elle réussit dans les limites d'exactitude du procédé.

(*b*) L'eau mère éthéro-alcoolique a été évaporée à sec et incinérée. On a dosé la potasse par le bichlorure de platine. On a ainsi obtenu, en opérant sur une eau mère qui provenait de 20 centimètres cubes de vin de Formichon 1862, traités préalablement par 10 centimètres cubes d'acide tartrique et 75 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique :

Chloroplatinate........................ $0^{gr},009$

c'est-à-dire :

Potasse........ .... 0gr,0018.

Ce nombre ne s'écarte guère de celui qui répondrait à la solubilité du bitartrate pur dans le volume du mélange éthéro-alcoolique employé : car cette solubilité indique 0gr,001 de potasse.

3. Autre essai analogue. — On mêle 20 centimètres cubes de vin de Saint-Émilion, 10 centimètres cubes d'acide tartrique, 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique : on évapore et on incinère l'eau mère, après séparation du bitartrate précipité.

Le chloroplatinate fourni par la potasse demeurée en dissolution et obtenue par incinération pèse 0gr,013 ; ce qui équivaut à :

Potasse .... 0gr,0026.

La solubilité du bitartrate dans le volume indiqué du mélange éthéro-alcoolique indiquerait :

Potasse........................... 0gr,0015.

Divers autres essais ont donné des chiffres analogues.

Comme cette solubilité est corrigée dans nos calculs, on voit que l'erreur indiquée par les expériences précédentes serait de 0gr,05 par litre. C'est précisément le même nombre qui résulte des vérifications ci-dessus (n° 1), obtenues par l'incinération du vin, pris dans son ensemble.

Il résulte de ces vérifications :

1° Que la quantité totale de potasse contenue dans un vin s'accorde suffisamment avec celle qui résulte de notre procédé ;

2° Qu'en présence d'un excès convenable d'acide tartrique,

et dans les conditions définies présentement, la totalité de la potasse, ou sensiblement, se trouve précipitée sous la forme de bitartrate.

B. — *Détermination de la potasse dans les vins réduits par la concentration à un petit volume.*

Cette détermination présente une certaine importance : elle est destinée à prouver que les excès de potasse, relativement aux proportions convenables pour former du bitartrate, sont bien réels. On a vu en effet que notre procédé indique dans un grand nombre de vins un semblable excès de potasse. Or, si cet excès est véritable, il est évident que la potasse doit s'accumuler dans le produit final de l'évaporation, à la suite de la séparation spontanée du bitartrate.

Entre un grand nombre d'essais qui démontrent la réalité de cette relation pour la plupart des vins, nous nous bornerons à citer les suivants :

1. Vin rouge de Savigny 1860 :

	gr.
Potasse précipitée directement, par notre procédé, sous forme de bitartrate	0,40
Potasse précipitée en présence d'un excès d'acide tartrique.	1,02

On évapore 1 litre de vin, de façon à le réduire à 40 centimètres cubes.

Le bitartrate qui se sépare, par le seul fait de l'évaporation, renferme :

	gr.
Potasse	0,38
On trouve dans l'eau mère, par incinération, potasse	0,60
Total	0,98

2. Vin rouge de Bordeaux :

	gr.
Potasse précipitée directement, par notre procédé, sous forme de bitartrate	0,56
Potasse précipitée en présence d'un excès d'acide tartrique.	0,85

On évapore 1 litre de vin, de façon à le réduire à 35 centimètres cubes.

Le bitartrate qui se sépare par évaporation renferme :

Potasse............................	0gr,62 (1)

L'eau mère contient :

Potasse par incinération................	0,22
	0,84

3. Vin de Montpellier ordinaire.

L'analyse indique dans ce vin un excès notable de potasse.

Une centaine de litres sont réduits, par l'évaporation en fabrique, à quelques litres de vinasse (2).

10 centimètres cubes de cette vinasse sont mêlés avec 3 centimètres cubes d'une solution tartrique concentrée.

Le poids du précipité obtenu, sans aucune addition, est égal à 2gr,13 ; lesquels renferment :

Bitartrate réel............................	1gr,66

c'est-à-dire :

Potasse..................................	0gr,46

soit, par litre de vinasse, 46 grammes.

Ce chiffre met en pleine évidence l'excès de potasse contenu dans le vin primitif, la crème de tartre ayant été séparée de ce vin pendant l'évaporation industrielle.

10 centimètres cubes de la même vinasse, mêlés avec 3 centimètres cubes de la même solution tartrique et avec 50 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique, donnent lieu à un précipité pesant :

	gr.
Dans un premier essai.............. ...	2,73
Dans un deuxième essai................	2,65

(1) L'excès de ce nombre sur le nombre 0,56 trouvé par notre procédé s'explique, comme il a été dit, par la décomposition partielle de l'acide éthyltartrique (*Voir* p. 467).

(2) Nous devons cet échantillon à l'obligeance de M. Balard.

Le poids du précipité est ici supérieur au précédent. Le précédent était d'ailleurs beaucoup plus pesant que le bitartrate pur qu'il renfermait. Ces circonstances sont dues à la grande concentration de la liqueur sur laquelle nous opérions; nous les indiquons parce qu'elles confirment ce que nous avons dit, relativement à la nécessité d'opérer les dosages sur le vin lui-même, et non sur les produits sirupeux de sa concentration.

C. — *Influence de divers acides organiques.*

Nous avons examiné l'influence des acides organiques avec un soin tout particulier. En effet, le vin ne renferme pas seulement de l'acide tartrique, mais aussi divers autres acides : il s'agit de savoir si la totalité de la potasse pourra être précipitée sous forme de bitartrate, dans les conditions de notre procédé, et en présence de ces acides.

Voici les essais que nous avons exécutés pour reconnaître l'influence des acides organiques ; ils prouvent que cette influence est négligeable, si l'on opère en présence d'un excès d'acide tartrique.

1. Solution de bitartrate de potasse au centième : 10 centimètres cubes titrent 63 divisions.

On ajoute à 10 centimètres cubes de cette liqueur, 10 centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique au centième, et on dose à la manière ordinaire. On trouve $62^{\text{div}},5$.

D'où il résulte que la présence d'un excès d'acide tartrique ne gêne pas le dosage du bitartrate.

2. On prend 10 centimètres cubes d'une solution de tartrate neutre de potasse, renfermant 10 grammes au litre, et 10 centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique, renfermant également 10 grammes au litre. On mélange 10 centi-

mètres cubes de chacune de ces deux liqueurs, lesquelles diffèrent peu des rapports équivalents, et on ajoute 80 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux.

Au bout de quarante-huit heures, le précipité recueilli avec les précautions ordinaires titre 273 divisions, ce qui répond sensiblement au poids de bitartrate calculé. Ce chiffre va nous servir pour les expériences consécutives.

3. *Acide citrique.* — On mélange 10 centimètres cubes de la solution précédente de tartrate neutre de potasse, avec 10 centimètres cubes d'une solution d'acide citrique, renfermant 10 grammes par litre; on ajoute au tout 80 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Le bitartrate précipité dans ces conditions se trouve fort inférieur au bitartrate calculé, par suite du partage prévu de la potasse entre les deux acides.

Mais il en est autrement en présence d'un excès d'acide tartrique. Pour s'en assurer, on mélange :

10 centim. cubes tartrate de potasse (10 grammes = 1 litre),
10 centim. cubes solution citrique (10 grammes = 1 litre),
10 centim. cubes solution tartrique (10 grammes = 1 litre),

On ajoute 100 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

Le bitartrate précipité titre :

Premier essai...........................	276
Deuxième essai...........................	277

Ces nombres sont aussi voisins que possible du chiffre 273, obtenu en l'absence de tout acide étranger.

4. *Acide malique.*

10 centim. cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 centim. cubes acide malique (10 grammes = 1 litre).

Le bitartrate précipité dans ces conditions est plus faible que la quantité théorique. Mais cette dernière quantité se retrouve en présence d'un excès d'acide tartrique, par exemple en mélangeant :

10 centim. cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 centim. cubes acide malique (10 grammes au litre),
10 centim. cubes acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité par un mélange d'alcool et d'éther titre :

Premier essai	272
Deuxième essai	276

5. *Acide acétique.*

10 centim. cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 centim. cubes acide acétique (10 grammes au litre).

Bitartrate un peu inférieur à la quantité théorique.

On la retrouve avec le mélange suivant :

10 centimètres cubes tartrate (10 grammes au litre),
10 » acide acétique (10 grammes au litre).
10 » acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité titre :

Premier essai	272
Deuxième essai	277

6. *Acide oxalique.*

10 centimètres cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 » acide oxalique (10 grammes au litre).

Bitartrate diminué. Il se retrouve en mélangeant :

10 centimètres cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 » acide oxalique (10 grammes au litre),
10 » acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate précipité (1) titre :

Premier essai	273
Deuxième essai	275

7. *Acide succinique.*

10 centimètres cubes tartrate de potasse (10 grammes au litre),
10 » acide succinique (10 grammes au litre).

Bitartrate diminué :

10 centimètres cubes tartrate (10 grammes au litre),
10 » acide succinique (10 grammes au litre),
10 » acide tartrique (10 grammes au litre).

Le bitartrate titre 270.

Il résulte de ces essais que la totalité de la potasse, ou sensiblement, peut être précipitée par notre procédé sous la forme de bitartrate, même en présence de divers acides organiques, identiques ou comparables à ceux du vin, pourvu que l'on emploie un excès d'acide tartrique : cet excès d'ailleurs n'a pas besoin d'être extrêmement considérable.

TROISIÈME SECTION

Dosage du bitartrate de potasse réel dans le vin.

Le dosage du bitartrate de potasse est la conséquence du dosage de l'acide tartrique et de celui de la potasse, contenus dans le vin. En effet, la seule définition absolue que l'on puisse donner de la proportion de ce sel contenue dans le vin est la suivante :

Proportion maximum de bitartrate qui puisse résulter de l'union de la potasse totale et de l'acide tartrique total, existant actuellement dans le vin.

(1) Mêlé peut-être avec du bioxalate, à titre acide équivalent ?

Le poids du bitartrate est proportionnel au poids de celui de ses deux composants qui se trouve en moindre quantité par rapport à l'autre. Il se calcule donc facilement, dès que les poids de ses deux composants sont connus avec exactitude.

Toutefois, ce mot : bitartrate de potasse ou crème de tartre des vins, n'a presque jamais été pris, par les auteurs qui se sont occupés des vins, avec la signification précise qui vient d'être définie. La plupart du temps, on a désigné sous ce nom des quantités différentes de la précédente, et différentes les unes des autres, mais qui répondent au bitartrate séparé des vins, dans certaines conditions intéressantes. Il nous paraît utile de définir ces conditions diverses et les quantités de bitartrate correspondantes, afin de bien préciser les idées et la critique des résultats observés.

On peut désigner et on a désigné en effet sous le nom de bitartrate ou crème de tartre du vin les quantités suivantes :

1° La proportion équivalente à l'acide tartrique salin (acide libre et acide des tartrates réunis) ;

2° La proportion équivalente à l'acide tartrique possible (acide salin et acide éthéré réunis) ;

3° La proportion de dissolution ;

4° La proportion d'évaporation ;

5° La proportion de précipitation

Les trois premières répondent à des notions théoriques ; les deux dernières, à des faits d'expérience.

1° La *proportion absolue*, c'est-à-dire *la proportion équivalente à l'acide tartrique actuel ou salin*, est celle qui vient d'être définie : elle résulte immédiatement du calcul ;

2° La *proportion équivalente à l'acide tartrique possible* se calcule en faisant la somme des équivalents de l'acide tartrique actuel et de l'acide tartrique éthéré, et en comparan-

cette somme avec l'équivalent de la potasse contenue dans le vin. S'il y a un excès de potasse, cette proportion répond précisément à la somme de l'acide actuel et de l'acide éthéré ; sinon elle dépend du poids de la potasse.

Dans le premier cas, cette proportion peut être définie, mais non déterminée par des expériences directes, attendu l'état présent de nos connaissances. Cependant dans un vin un peu ancien et qui contient un dixième d'alcool et un excès de potasse, on peut admettre sans grande erreur que la proportion équivalente à l'acide tartrique possible est supérieure d'un tiers environ à la proportion absolue, définie précédemment. Ce chiffre mérite d'être remarqué comme fixant la limite supérieure de la proportion d'évaporation ; en effet, cette dernière est comprise entre la proportion équivalente à l'acide actuel et la proportion équivalente à l'acide possible, comme il va être dit.

3° On peut appeler *proportion de dissolution* le bitartrate réellement existant dans le vin, tel qu'il résulte du partage réciproque des bases et des acides. Il n'existe aucun moyen connu de la déterminer, même approximativement ; mais il est nécessaire de faire cette distinction, pour la clarté des notions.

4° La *proportion d'évaporation* est définie par expérience : c'est la proportion du bitartrate qui se dépose pendant l'évaporation, ajoutée à celle qui demeure dissoute. La première se détermine par une pesée directe ; la seconde, en mélangeant les eaux mères avec de l'alcool, comme il a été dit plus haut.

Le poids du bitartrate ainsi défini serait identique à celui du bitartrate équivalent à l'acide tartrique actuel (1°), si le vin renfermait uniquement de l'acide tartrique et de la potasse, dissous dans l'eau alcoolisée. Mais deux causes s'opposent

à cette identité : la présence des acides étrangers, et celle de l'acide éthyltartrique.

En effet, d'une part, le vin renferme divers acides étrangers qui peuvent partager la potasse avec l'acide tartrique, même en présence d'une grande quantité d'alcool, et s'opposer à la précipitation complète du bitartrate. Cette précipitation ne se produit donc pas exactement suivant les proportions qui résulteraient des lois de Berthollet, c'est-à-dire d'après des considérations fondées uniquement sur l'insolubilité relative du bitartrate dans un milieu donné.

Une objection plus grave résulte de l'existence d'une quantité notable d'acide éthyltartrique (1) : nous avons dit, en effet, que, dans un vin vieux, un quart ou un tiers du poids des acides peut exister sous forme d'acides éthérés. Or, ces acides éthérés n'ont une existence assurée que dans des conditions telles, que les proportions relatives d'eau, d'alcool et d'acide ne changent pas.

Mais si l'on évapore la liqueur, l'alcool disparaît : dès lors, sous l'influence de l'eau, et avec le concours du temps, la totalité des acides éthérés se décompose peu à peu. La proportion de l'acide tartrique réel contenu dans un vin pourra s'accroître ainsi d'un tiers ou d'un quart par le fait de l'évaporation (2).

Toutefois c'est là une limite maximum. En effet, nous avons vérifié que la décomposition de l'acide éthyltartrique est loin d'être complète par le simple fait de l'évaporation de ses dissolutions. On a exposé (p. 461-466) des expériences

(1) Dans un vin renfermant des sucres, il peut en outre exister des acides glucoso-tartriques ; ces acides ne sont pas décomposés par le seul fait de l'évaporation. Nous en négligerons l'existence, pour ne pas trop compliquer les explications.

(2) En admettant que la répartition de l'alcool dans les acides éthérés se fasse proportionnellement au poids des acides du vin.

ce point. Mais dans le cas d'une ébullition extrêmement prolongée, telle que celle qui se produit dans les distilleries, la décomposition peut devenir complète.

Il résulte des faits que nous venons de rappeler, que la proportion de l'acide tartrique s'accroît plus ou moins pendant l'évaporation. Il en sera de même du bitartrate du vin obtenu par évaporation, toutes les fois que le vin renfermera une quantité de potasse convenable pour suffire à une formation nouvelle de bitartrate. Le nombre trouvé par évaporation sera donc, dans la plupart des cas, supérieur à la proportion équivalente, et l'excès pourra s'élever dans les cas extrêmes jusqu'au tiers de cette dernière proportion.

5° La *proportion de précipitation* répond à un fait d'expérience ; ce mot exprime le poids de bitartrate qui se précipite :

Soit lorsque l'on abaisse la température du vin ;

Soit lorsque l'on ajoute au vin une substance capable de diminuer la solubilité du bitartrate.

Cette proportion est définie par la température à laquelle on opère, par la nature de la substance additionnelle, et par sa proportion.

Entrons dans quelques détails.

I. La proportion de précipitation peut être simplement définie par la *température*, sans changer la nature du dissolvant. Dans ce cas, elle répond à certains faits économiques, tels que :

1° La séparation spontanée de crème de tartre qui se fait dans les tonneaux, pendant les premiers temps qui suivent la fermentation. En effet, la liqueur vineuse a été portée à une température voisine de 35 degrés, par le fait de la fermentation et de la décomposition du sucre ; étant conservée dans les tonneaux, elle se refroidit et se met peu à peu en équilibre

avec la température des caves. De là résulte une diminution dans la solubilité du bitartrate.

2° La congélation des vins diminue cette même solubilité d'une manière analogue. Elle la change d'ailleurs également, parce que cette pratique accroît la richesse alcoolique du vin, c'est-à-dire modifie le dissolvant. Cette double cause donne lieu à la précipitation d'une certaine proportion de bitartrate de potasse.

II. La proportion de précipitation doit être rapportée à un *changement de dissolvant*, dans l'étude de plusieurs phénomènes économiques ou analytiques très importants, tels que :

1° La formation graduelle de l'alcool pendant la fermentation alcoolique: on sait en effet que la solubilité de bitartrate dans l'eau diminue, à température égale, par une addition d'alcool.

2° L'addition du tartrate neutre de potasse à un vin. Cette addition peut accroître la proportion de crème de tartre précipitée, alors même que ce vin ne renfermerait pas auparavant un excès d'acide tartrique. En effet, tous les acides ayant la propriété de former du tartrate acide aux dépens du tartrate neutre de potasse, l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre qui se précipite peut tirer son origine non du vin lui-même, mais du tartrate additionnel, ce dernier étant décomposé par les autres acides du vin. Le principal effet de cette pratique consiste donc à diminuer l'acidité du vin.

3° Les procédés analytiques que nous avons décrits peuvent être ramenés à la proportion de bitartrate obtenue par précipitation, en vertu d'un changement de dissolvant. Ils représentent même la seule condition connue dans laquelle cette précipitation puisse devenir à peu près complète.

En effet, tout le bitartrate théoriquement possible (propor-

tion équivalente absolue), sera sensiblement précipité par une simple addition d'alcool et d'éther, si la potasse se trouve en excès notable relativement à l'acide tartrique ; ou bien encore, si l'acide tartrique est très prédominant. Dans le premier cas, le précipité renferme tout l'acide tartrique ; dans le second cas, toute la potasse.

Au contraire, si l'acide tartrique et la potasse sont voisins des proportions équivalentes, la potasse se partage entre les divers acides du vin, même en présence d'un mélange éthéro-alcoolique ; et le précipité ne renferme ni la totalité de la potasse ni la totalité de l'acide tartrique. Nous insistons sur ce point pour prévenir tout malentendu. Dans cette circonstance, la proportion par précipitation n'a plus qu'une signification toute relative aux conditions de l'expérience. Mais on peut lui restituer une signification absolue par une addition convenable d'acide tartrique, dans le premier cas ; de potasse, dans le second.

Nous avons cru nécessaire de donner les développements qui précèdent, afin de montrer que le mot *crème de tartre du vin* ne présente pas une notion claire et déterminée par elle-même. Les diverses définitions qui viennent d'être présentées ne sont pas d'ailleurs de pures abstractions : elles répondent aux significations diverses qui ont été données explicitement ou implicitement, au mot *crème de tartre*, par les auteurs d'œnologie : la diversité de ces significations répond en effet, comme on l'a vu, à des circonstances importantes de la fabrication du vin, ou des industries qui en dérivent.

En résumé, tout notre procédé consiste dans les opérations suivantes :

1° Précipitation de l'*acide tartrique*, sous la forme de bitar-

trate de potasse, par l'addition d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, après saturation partielle du vin par la potasse;

2° Précipitation de la *potasse*, sous la forme de bitartrate, par l'addition du même mélange éthéro-alcoolique, après addition d'une solution d'acide tartrique;

3° Précipitation directe du *bitartrate de potasse*, par l'addition du mélange éthéro-alcoolique.

Les deux premiers essais ont seuls une signification absolue; le troisième ne présente qu'un sens relatif et qui dépend des proportions existantes entre la potasse et les divers acides du vin;

4° Dans le cas où le vin contiendrait des sels calcaires en proportion notable, il faudrait séparer d'abord la chaux à l'aide d'un oxalate.

On exécute ces divers essais en même temps, chacun sur deux échantillons, dans les conditions et avec les précautions décrites dans le même cours de ce Chapitre. Une analyse opérée simultanément sur dix espèces de vins exige environ une heure pour disposer les expériences, deux jours d'attente, puis deux heures pour terminer les expériences.

DEUXIÈME PARTIE

Applications.

Nous allons résumer brièvement quelques-uns des résultats que nous avons obtenus par l'application des procédés décrits dans la première Partie.

Ces résultats sont relatifs :

1° A l'analyse de diverses espèces de vins;

2° Aux variations de l'acide tartrique dans le vin;

3° Aux proportions comparées des acides dans le raisin et dans le vin ;

4° A la répartition de l'acide tartrique dans la grappe ;

5° Aux variations du même acide dans la vigne et dans le raisin.

Les problèmes qui se rattachent à ces études sont trop nombreux et trop compliqués pour que nous puissions prétendre donner ici autre chose que l'indication de quelques faits, présentés tels que nous les avons observés, et destinés à servir de jalons provisoires pour des recherches plus développées.

PREMIÈRE SECTION

Analyse de diverses espèces de vins.

Nous avons déterminé les proportions d'acide tartrique et de potasse dans un grand nombre de vins, particulièrement dans divers vins rouges de Bourgogne et du Beaujolais, et dans quelques vins de Bordeaux et du Midi.

Sans entrer dans des détails individuels qui présenteraient peu d'intérêt, puisque la composition du vin varie d'un cru à l'autre dans la même année, et d'une année à l'autre dans un même cru, nous nous bornerons à citer quelques chiffres, destinés à préciser les rapports qui peuvent exister entre les divers éléments du vin. Ces chiffres se rapportent tous à des vins conservés depuis plus d'un an et moins de huit ans. On ne rapportera pas ici les analyses faites sur des vins de moins d'une année, parce que dans le cours de la première année surviennent des variations spéciales ; mais ces variations seront signalées à part dans la deuxième Section.

Voici les faits : ils se rapportent à des vins en bon état et qui n'avaient subi l'influence d'aucune condition exceptionnelle.

I. — Acide tartrique.

1° Le poids de l'acide tartrique contenu dans un litre de vin n'a jamais dépassé $2^{gr},42$ (Formichon 1859). Il n'est jamais tombé au-dessous de $0^{gr},88$ (Savigny 1859).

Parmi les vins examinés, le poids de l'acide tartrique n'a jamais dépassé celui qui répondrait à une solution de bitartrate de potasse saturée, dans les conditions de l'observation, c'est-à-dire en tenant compte du rapport de l'alcool à l'eau, et de la température des caves. Mais dans plus de la moitié des cas observés, cette limite pouvait être regardée comme atteinte.

Au contraire, dans un nombre de cas assez considérable, l'acide tartrique est demeuré au-dessous de cette même limite : nous reviendrons sur cette circonstance.

2° Le poids de l'acide tartrique n'est pas proportionnel, en général, à l'acidité totale du vin.

Ainsi, le Formichon 1860 renferme, par litre :

Acide libre (1), $8^{gr},10$. Acide tartrique, 1,5. Rapport, 5,4 : 1.

tandis que le Formichon 1859 renferme, par litre :

Acide total libre, $7^{gr},50$. Acide tartrique, 2,42. Rapport, 3,1 : 1.

Les limites extrêmes que nous avons observées pour le rapport entre l'acide total libre et l'acide tartrique sont 6 : 1 et 3 : 1.

(1) Évalué en prenant l'équivalent de l'acide tartrique, comme terme de comparaison, ce qui fournit des chiffres assez voisins de la réalité. En effet, les acides principaux des vins étant l'acide tartrique, $C^4H^6O^6$, l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, et l'acide malique, $C^4H^6O^5$, on voit que les équivalents et les formules de ces trois corps ne diffèrent pas beaucoup. L'acide carbonique a été éliminé avant les dosages.

Ces nombres montrent bien nettement que le vin renferme, soit à l'état libre, soit à l'état salin, d'autres acides que l'acide tartrique. Ces acides sont : l'acide succinique, d'après Pasteur (1,5 au plus); l'acide malique, signalé par divers auteurs et que nous avons également observé et isolé; l'acide acétique et les acides volatils analogues (0,5 au plus); l'acide phosphorique (en petite quantité); enfin les acides éthérifiés, acides dont le poids, dans un vin de deux ou trois ans, s'élève à un quart ou à un tiers environ du poids total des acides libres. Le premier chiffre (un quart) répond à 7,5 centièmes d'alcool, en poids; le second chiffre (un tiers) répond à 10 centièmes d'alcool.

3° Aucune relation simple n'a pu être observée entre le poids de l'acide tartrique et celui de l'alcool.

II. — Potasse.

1° Le poids de la potasse contenue dans un litre de vin a été toujours compris entre 0gr,44 (Formichon 1858; Savigny, pinot blanc, 1862) et 1gr,02 (Savigny 1860). Dans la moitié des vins examinés, la potasse a oscillé entre 0gr,7 et 0gr,8, chiffres voisins de ceux qui répondraient à une solution saturée de bitartrate de potasse, dans les conditions de l'observation. Cette dernière limite n'a été dépassée qu'une seule fois.

2° La potasse équivalait à une quantité d'acide comprise entre un quart et un onzième de l'acidité totale du vin, dans les cas extrêmes.

3° Comparée à l'acide tartrique seulement, elle n'a jamais dépassé de plus de un cinquième la proportion capable de changer cet acide en sel neutre; et elle n'est pas tombée au-dessous de un tiers de cette même quantité. Dans la plu-

part des cas, elle en a dépassé la moitié, c'est-à-dire que la potasse était en excès sur les proportions convenables pour changer la totalité de l'acide tartrique en crème de tartre.

III. — Bitartrate de potasse.

Examinons maintenant le bitartrate de potasse absolu, c'est-à-dire calculé d'après les proportions équivalentes de l'acide tartrique et de la potasse.

1° Dans certains vins la proportion du bitartrate dissous est la même que dans une solution de bitartrate saturée dans les mêmes conditions. Ce fait se vérifie le plus souvent sur les vins de l'année.

Dans les vins un peu anciens, la proportion de bitartrate est souvent inférieure à celle d'une liqueur saturée. La différence s'élevait à moitié dans le Formichon 1859 (1 litre renferme $1^{gr},48$); elle a été également sensible dans divers vins de Médoc et du Midi. Les proportions les plus petites ($1^{gr},12$) qui aient été trouvées dans un vin naturel, sont relatives à un vin de Savigny 1860.

Dans aucun cas la proportion de crème de tartre n'a été trouvée supérieure à celle qui répondrait à une liqueur saturée.

2° Il n'existe aucune relation entre la quantité de crème de tartre contenue dans un vin, et l'acidité totale de ce même vin. En effet, dans deux vins de même titre acide et de même titre alcoolique, tels que Formichon 1859 et Formichon 1862, la crème de tartre a varié du simple au double.

Le chiffre le plus fort correspond à une liqueur saturée de crème de tartre, et répond ici au vin le plus nouveau Ce fa est essentiel, car il montre que les variations ne paraissent pas dues à une action décomposante notable, exercée sur la

crème de tartre par les acides libres contenus dans les vins examinés.

3° Dans la plupart des vins, les proportions d'acide tartrique et de potasse sont telles, que l'on peut admettre dans ces vins l'existence de la totalité de l'acide tartrique sous forme de bitartrate, et non sous forme d'acide libre. Il s'agit d'ailleurs ici d'un résultat de calcul et qui ne préjuge rien, relativement à l'état des sels dissous dans la liqueur vineuse.

Cependant on est obligé d'admettre l'existence de l'acide tartrique libre dans quelques vins, tels que :

Formichon 1859.	Acide tartrique	2,42
	Bitartrate possible....	1,80

Ici l'acide combiné dans le bitartrate serait égal à 1,4 ; l'acide excédent, à 1,0 : c'est le maximum d'acide tartrique que nous ayons rencontré dans un vin.

DEUXIÈME SECTION

Variations de l'acide tartrique dans le vin.

Voici des faits relatifs à l'influence de diverses conditions spéciales, telles que la congélation, les maladies, les conditions de conservation, l'action oxydante de l'air, les années différentes : nous les donnerons tels que nous les avons observés, et sans prétendre les généraliser.

1. *Congélation.* — Le minimum d'acide tartrique que nous ayons trouvé dans un vin inaltéré l'a été dans le vin de Savigny gelé (1861) : 0gr,7 par litre. Nous pensons que ce chiffre répond à la solubilité normale du bitartrate dans le vin précédent, à la température de la congélation.

2. *Maladies.* — On peut observer des nombres plus faibles dans un vin altéré. Ainsi, dans un vin de Santenay (1858)

malade et qui avait subi plusieurs collages, le poids de l'acide tartrique était tombé à $0^{gr},4$ par litre.

Dans des vins altérés, nous avons même vu l'acide tartrique disparaître complètement, ce qui s'accorde avec la facile fermentation de cet acide.

3. *Conditions de conservation.* — Du vin de Formichon 1857, conservé pendant ces trois dernières années, d'une part en bouteille, d'autre part dans un ballon scellé à la lampe, après y avoir fait le vide, contenait dans les deux cas exactement la même quantité de crème de tartre.

Ce résultat ne peut être obtenu que si l'on a exclu soigneusement l'oxygène et les ferments.

4. *Action oxydante de l'air.* — Nous avons pris du vin de Formichon et nous l'avons filtré en totalité, au contact de l'air, et à six reprises. L'opération a été conduite aussi rapidement que possible, avec des filtres couverts, mais en faisant tomber le liquide goutte à goutte à travers une couche d'air libre, épaisse de plusieurs décimètres. Bien que l'expérience ait duré deux jours environ, elle n'a paru se compliquer d'aucun phénomène spécial de fermentation acétique ou autre. — Après cette opération, le vin était profondément altéré ; cependant les proportions d'acide tartrique et de potasse n'avaient pas éprouvé de changement sensible.

Cette observation se rapporte à une oxydation brusque, mais il paraît en être autrement dans une oxydation lente (*voir*, p. 511).

5. *Même cru, années différentes.* — Les vins d'un même cru peuvent offrir, suivant les années, des compositions très différentes, comme il résulte du tableau suivant, que nous citons sans commentaires. Les résultats y sont rapportés à un litre.

NOMS DES VINS.		DEGRÉ alcoolique.	ACIDITÉ totale rapportée à l'équival. de l'acide tartrique $C^8H^6O^{12}$.	POIDS de l'acide tartrique total $C^8H^6O^{12}$.	POIDS de la potasse totale KO.	POIDS de la crème de tartre $C^8H^3KO^{12}$.
			gr.			
Formichon	1857	10,7	6,51	»	0,74	2,16
Formichon	1858	11,6	7,39	2,05	0,44	1,76
Formichon	1859	11,9	7,50	2,42	0,45	1,80
Formichon	1860	10,2	8,10	1,47	0,62	1,84
Formichon	1861	12,2	6,46	1,41	0,76	1,77
Formichon	1862	11,0	7,54	2,30	0,76	2,90
Savigny............	1859	12,5	4,68	0,88	0,78	1,12
Savigny.............	1860	8,3	6,89	1,25	1,02	1,57
Savigny (pinot rouge).	1862	12,2	5,35	1,40	0,85	1,76
Savigny (pinot blanc).	1862	13,7	5,05	1,25	0,47	1,58

TROISIÈME SECTION

Sur les proportions d'acide comparées dans le raisin et dans le vin.

A l'époque des dernières vendanges, nous avons entrepris une suite d'expériences, dans le but d'examiner les variations qui surviennent, par le fait de la fermentation vineuse, dans les quantités d'acide tartrique et de potasse contenues au sein du jus de raisin. Ces expériences font connaître quelques circonstances nouvelles propres à la fermentation vineuse, plus compliquée, comme l'on sait, que la fermentation alcoolique proprement dite.

Elles ont été observées dans les conditions de la fabrication en grand, chez M. Thenard et chez M. de Fleurieu.

Exposons les faits :

1° L'acidité du jus de raisin (pour les vins examinés) est plus grande que celle du vin ;

	gr.
(I). 1 litre de moût du raison noir de Givry (1) renfermait : acide total (2)........................	10,0
Après quinze jours de fermentation dans les cuves, ce vin contenait (3)........................	5,8
Perte d'acidité...........	4,2

(II). 1 litre de moût du raisin de Formichon renfermait..	10,1
Après six jours de fermentation dans les cuves, le vin contenait..............................	8,1
Perte d'acidité...........	2,0

Voici le détail des expériences :

Raisin de Formichon, mis en cuve à la fin de septembre 1863.

NATURE DU LIQUIDE. Un litre.	ALCOOL.	ACIDE total.	ACIDE tartrique réel.	POTASSE.
	c.c.	gr.	gr.	gr.
Moût après vingt heures de séjour dans la cuve..................	0,8	10,1	4,6	1,6
Après deux jours................	6,5	9,6	5,1	»
Après quatre jours..............	8.7	9,1	5,1	1,7
Première pressurée, après six jours.	9,0	8,0	5,0	1,6
Troisième pressurée, après six j...	9,0	8,3	5,0	1,6
Vin (1er décembre 1863)..........	9,5	»	2,4	0,9

	gr.
(III). 1 litre de moût du raisin de Montmelas renfermait..	8,7
Après sept jours de fermentation en cuve.........	7,2
Après quatre mois..	6,3
Perte d'acidité............	2,4

(1) L'étude du vin de Givry a été faite chez M. Thenard, dans son laboratoire de Talmay.

(2) Évalué en acide tartrique, comme unité de comparaison, et après avoir éliminé l'acide carbonique.

(3) On néglige ici les petites variations de volume dues à la transformation des sucres en alcool et acide carbonique.

Voici le détail des expériences :

Raisin de Montmelas, mis en cuve le 3 octobre 1863.

NATURE DU LIQUIDE.	ALCOOL.	ACIDE total.	ACIDE tartrique réel.	POTASSE.
	c.c.	gr.	gr.	gr.
Moût	0,0	8,7	6,0	1,5
Après trois jours	2,0	8,9	5,0	1,6
Après six jours	7,5	7,5	4,0	1,6
Première pressurée, après sept j.	8,3	7,0	3,8	1,4
Quatrième pressurée, après sept j.	9,5	7,4	3,6	1,4
Vin, le 14 févr. 1864 (quatre mois).	10,0	6,3	2,7	0,8

Nous nous sommes demandé si cette diminution d'acidité portait sur l'acide tartrique, ou sur les autres acides contenus dans le vin.

2° Parlons d'abord de l'acide tartrique.

(I). Dans un litre de vin de Givry, l'acide tartrique a diminué en quinze jours de 7 grammes à 4gr,5.

Mais ce résultat demande à être discuté, car il n'implique pas nécessairement une destruction d'acide tartrique. En effet, d'après les chiffres précédents, le moût renfermait au début, des quantités d'acide tartrique et de potasse (1), capables de former 8gr,8 de bitartrate de potasse. Tandis qu'au bout de quinze jours de fermentation le vin renfermait des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former seulement 5gr,8 de bitartrate. Or, ces chiffres sont compris dans les limites de solubilité de la crème de tartre, d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans l'eau alcoolisée au même degré que le vin de Givry (9cc,2 d'alcool par litre), et à la température des expériences (35 à 40 degrés).

(1) On ne dit pas que le vin renfermait une quantité de crème de tartre égale à 8gr.8, parce qu'il y a d'autres acides qui partagent la potasse avec l'acide tartrique.

La diminution de l'acide tartrique dans le vin de Givry, quoiqu'elle puisse être due aussi à d'autres causes, s'explique donc suffisamment par la diminution de solubilité de la crème de tartre, diminution qui résulte de la formation de l'alcool.

(II). *Vin de Formichon.* — L'acide tartrique, égal à 5 grammes environ au début, ne change pas dans le cours de la première fermentation, qui dure six jours. Au bout de ce temps, les proportions d'acide et de potasse sont, de même qu'au début, capables de former $6^{gr},3$ de crème de tartre.

Cette absence de variation s'accorde fort bien avec le résultat fourni par le vin de Givry; car l'acide tartrique s'est trouvé ici dès le début dans les limites de solubilité de la crème de tartre dans l'eau alcoolisée, à la température des expériences.

(III). Le vin de Montmelas donne lieu à des résultats susceptibles d'une interprétation analogue à ceux des vins précédents.

Ainsi, durant la première période de la fermentation vineuse, l'acide tartrique ne paraît pas se détruire dans les vins examinés. Sa disparition, quand elle a lieu, n'est qu'apparente, et peut s'expliquer par la diminution de solubilité de la crème de tartre, laquelle résulte de la formation de l'alcool au moment de la fermentation.

3° Venons aux autres acides.

Ces acides diminuent, au contraire, dans une proportion non douteuse. En effet :

(I). *Vin de Givry.* — L'acidité totale a diminué de $4^{gr},2$; l'acide tartrique a diminué de $2^{gr},5$; mais cette diminution étant due à la séparation du bitartrate de potasse, comme il résulte des faits ci-dessus, représente seulement une perte d'acidité équivalente à la moitié de l'acide tartrique, c'est-à-dire à $1^{gr},25$. Il y a donc une diminution équivalente

de 3 grammes qui doit être reportée sur les acides étrangers.

Cette diminution résulte-t-elle de la destruction de ces acides, de leur neutralisation ou de leur transformation en quelque composé insoluble? Nous reviendrons bientôt sur cette discussion.

(II). *Vin de Fornichon.* — L'acidité totale a diminué de 2 grammes; l'acide tartrique n'a pas varié sensiblement. La conclusion précédente subsiste donc, avec plus de netteté encore s'il est possible.

(III). *Vin de Montmelas.* — L'acidité totale a diminué de 1gr,5 dans les premiers jours; tandis que l'acide tartrique a diminué de 2gr,3, nombre qui répond à une précipitation de bitartrate, et par conséquent à une diminution réelle d'acidité égale à 1gr,1. Les autres acides ont donc diminué en définitive de 0gr,4, résultat qui a la même signification que les précédents, quoique à un degré moins marqué. Cette diversité dans le degré des phénomènes répond à celle des vins eux-mêmes.

Voilà donc une circonstance nouvelle et imprévue propre à la fermentation vineuse (1), savoir: la diminution des acides libres contenus dans le jus du raisin.

Parmi les causes capables de produire une telle diminution, trois surtout peuvent être invoquées, savoir:

(*a*). *Saturation.* — La saturation des acides libres contenus dans le vin, saturation produite par quelque réaction développée durant le cours de la fermentation;

(*b*). *Précipitation.* — La séparation de ces acides, sous la forme de quelque combinaison insoluble dans les conditions de l'expérience;

(*c*). *Destruction.* — La destruction des acides eux-mêmes.

(1) Dans les vins examinés.

Examinons ces trois ordres de cause, afin d'en préciser la signification.

(*a*). *Saturation.* — Les acides du moût pourraient être saturés :

1° Par l'intervention d'un alcali non saturé, contenu dans les matières étrangères au moût, telles que les pellicules, rafles, pepins, etc., introduites dans la cuve ;

2° Par un sel insoluble à base alcaline, contenu dans ces mêmes matières et susceptible d'être décomposé par les acides du moût.

Mais nous ne nous arrêterons pas à ces deux hypothèses, qui ne paraissent pas en harmonie avec la composition des pellicules, rafles et pepins, comme nous le montrerons plus loin ;

3° Les acides du moût pourraient être encore saturés par de l'ammoniaque, résultant du dédoublement de quelque matière azotée contenue dans le moût.

Mais, d'après les expériences de Pasteur, cette hypothèse est peu vraisemblable, la fermentation alcoolique tendant à faire disparaître les sels ammoniacaux tout formés, loin de déterminer leur production ;

4° Enfin les acides du moût peuvent être saturés, par suite de leur union avec l'alcool et en vertu de la formation des éthers.

Un phénomène de ce dernier genre doit réellement se produire. Mais est-il notable pendant la courte durée de la fermentation ? On sait en effet qu'il a lieu seulement à la longue et dans le cours d'un espace de plusieurs mois, ou même de plusieurs années, lorsqu'on opère sur un simple mélange d'acides organiques, d'eau et d'alcool. On pourrait supposer qu'il commence avec plus de vitesse dans les conditions de la fermentation vineuse, c'est-à-dire que ce genre

de saturation est déjà en partie accompli au bout des sept et quatorze jours qui représentent la durée de nos expériences actuelles.

Admettons pour un moment la réalité de cette hypothèse, et comparons les effets produits par une éthérification complète, avec ceux que nous avons observés. Une éthérification complète ne saurait produire qu'une diminution d'acidité égale, au maximum, à un huitième de la quantité totale, dans les liqueurs sur lesquelles nous avons expérimenté, c'est-à-dire en tenant compte de leur richesse alcoolique (10 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes de vin, c'est à-dire 8 centièmes d'alcool en poids), et d'après la théorie générale de l'éthérification établie par l'un de nous.

Cette saturation, même en la supposant arrivée à sa limite maximum, serait donc incapable d'expliquer la diminution d'acidité du vin de Givry : un tiers, en sus de la perte due à la crème de tartre précipitée ;

Et celle du vin de Formichon : un cinquième, en sus de la perte due à cette même crème de tartre.

Tout au plus pourrait-elle être invoquée pour le vin de Montmelas : $0^{gr},4$ sur $8^{gr},7$, en sus de la crème de tartre.

Ajoutons d'ailleurs que l'hypothèse d'une éthérification complète, pendant le cours de la fermentation même, n'est pas conforme à l'expérience : c'est une hypothèse extrême, que nous avons développée pour en montrer l'insuffisance dans l'explication des effets que nous voulions discuter. Mais, en réalité, la proportion des composés éthérés qui se forment pendant cette courte période, est peu considérable, et fort éloignée de l'équilibre d'éthérification.

En résumé, la saturation des acides n'explique pas les effets observés.

(*b*). *Précipitation.* — 1° La séparation des acides, sous la

forme de quelque combinaison insoluble dans les conditions de l'expérience, peut être invoquée à juste titre, lorsqu'on parle de l'acide tartrique éliminé sous forme de crème de tartre, la solubilité de ce sel étant diminuée par suite de la formation de l'alcool. Nous avons tenu compte de cette circonstance dans les développements qui précèdent.

2° Nous rappellerons qu'il se produit également, en même temps que le bitartrate de potasse, une petite quantité de sels calcaires insolubles. Cette dernière circonstance joue peut-être un rôle dans la fermentation des vendanges recueillies sur certains terrains calcaires. Mais elle est négligeable dans les cas que nous avons étudiés.

3° Cependant elle interviendrait certainement, si l'on ajoutait à la vendange, ou bien au vin, du carbonate de chaux, comme on paraît l'avoir fait, dans certains pays, les années où le raisin était trop acide.

4° La pratique du plâtrage en cuve, si usitée dans le midi de la France, a pour effet de diminuer la quantité de l'acide tartrique, en précipitant tout ou partie de cet acide sous forme de tartrate de chaux. Mais elle ne diminue pas l'acidité totale du vin. Loin de là, elle tend plutôt à l'augmenter, en raison de la présence d'un excès de bitrartrate de potasse dans la grappe, comme Chancel l'a fait observer (1).

Mais l'addition du carbonate de chaux ou du sulfate de chaux sont hors de cause dans les expériences que nous avons faites.

En dehors des circonstances que nous venons d'énumérer, la séparation des acides du vin, sous la forme de quelque combinaison insoluble, est une hypothèse que nulle observation ou expérience réalisée ne conduit à discuter. Elle n'explique donc pas les effets observés.

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 409.

(c). *Destruction.* — La destruction des acides eux-mêmes, par le fait de la fermentation, représente un phénomène possible ; c'est l'explication la plus probable des faits que nous avons observés. Il existe en effet divers phénomènes de ce genre, dans l'étude des fermentations. Dans la fermentation lactique, par exemple, 2 équivalents d'acide lactique, 2 $C^3H^6O^3$, fournissent au plus 1 équivalent d'acide butyrique, $C^4H^8O^2$.

Cette discussion montre combien la fermentation vineuse présente encore de points obscurs, dignes d'une étude approfondie.

Nous rappellerons d'ailleurs que les faits observés par nous l'ont été dans les conditions de la pratique agricole, c'est-à-dire en grand, sur la fermentation en cuve, et dans les conditions normales de la fabrication de plusieurs vins de bonne qualité.

QUATRIÈME SECTION

Sur la variation progressive de la crème de tartre dans le vin.

Signalons maintenant quelques variations dans les proportions de l'acide tartrique, pendant le cours de la fabrication et de la conservation du vin.

I. *Période initiale de fermentation.* — L'acide tartrique, nous venons de le voir, diminue fréquemment dans les liqueurs vineuses, et dès la première quinzaine, par le fait de la précipitation du bitrartrate de potasse, ce sel étant moins soluble dans une liqueur alcoolique que dans une liqueur aqueuse. Cette diminution a eu lieu, dès le début de nos expériences, toutes les fois que le moût renfermait, par litre, des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former plus de 5 à 6 grammes de bitartrate.

Mais cette proportion de 5 à 6 grammes ne représente

pas l'état final des vins. L'expérience le prouve, et la théorie permettait de le prévoir. En effet, ce poids répond à une solubilité supérieure à celle que la crème de tartre présente dans l'eau alcoolisée, à la température des caves.

Si donc le vin récent renferme 5 à 6 grammes de bitartrate par litre, au lieu de 2 ou 3 grammes, chiffre qui correspond à la solubilité de ce sel à la température ordinaire dans l'eau alcoolisée, un tel excès paraît dû principalement à la température élevée du vin récent.

Cette température, en effet, est beaucoup plus élevée dans les cuves que dans les caves, et peut atteindre jusqu'à 35 et 38 degrés, dans les cuves, en raison de la chaleur produite par la fermentation alcoolique.

Des phénomènes de sursaturation interviennent peut-être également pour produire cet excès de solubilité. Mais, en présence des cristaux de crème de tartre déjà formés, la sursaturation doit être de courte durée.

De même, la présence de l'acide carbonique, dont la liqueur vineuse est saturée dans les premiers moments, paraît être sans influence marquée sur la solubilité de la crème de tartre, d'après les expériences synthétiques que nous avons faites sur ce point.

II. *Période de refroidissement.* — Cet excès de la crème de tartre, dissoute dans le vin récent, se précipite peu à peu. En effet, la proportion d'acide tartrique, depuis la fin de la première période de fermentation jusqu'à celle du second mois de conservation, est tombé de 5 grammes à $2^{gr},4$ dans le vin de Formichon. A la fin du quatrième mois, cet acide était tombé de $3^{gr},7$ à $2^{gr},7$ dans le vin de Montmelas.

La potasse a diminué dans ces deux vins suivant une proportion équivalente. Au bout de deux mois, le Formichon

renfermait des quantités d'acide tartrique et de potasse capables de former 3gr,1 de bitartrate. Au bout de quatre mois, ces quantités dans le Montmelas s'élevaient à 3gr,4.

La proportion d'alcool était d'ailleurs peu différente dans ces deux vins (9cc,5 par litre, Formichon ; 10 centimètres cubes, Montmelas).

Les nombres graduellement décroissants qui expriment le poids de la crème de tartre, aux diverses époques de la conservation des vins étudiés, correspondent au refroidissement graduel de ces vins, lesquels se mettent peu à peu en équilibre de température avec les caves. En effet, les derniers nombres observés ne diffèrent pas d'une manière notable de la solubilité de la crème de tartre, à la température des caves, dans l'eau pure, additionnée de la même quantité d'alcool. C'est là, pour le dire en passant, un contrôle de l'exactitude des méthodes de dosage que nous employons.

Lorsque la crème de tartre, actuellement possible dans un vin, est ainsi ramenée à un chiffre voisin de 3 grammes par litre, elle a atteint le chiffre maximum que nous ayons trouvé dans tous les vins d'un an et plus. Le Formichon 1862, par exemple, renfermait 2 gr,9 ; la même vin de 1857 contenait 2gr,2 par litre (1).

III. *Période de conservation.* — Amenée à ce terme, lequel varie d'ailleurs entre 2 et 3 grammes, suivant la température des caves et la richesse alcoolique des vins, la crème de tartre, ou plutôt l'acide tartrique, ne diminue plus que très lentement dans les vins ; mais cependant la diminution continue à s'effectuer dans la plupart des cas.

(1) Nous ne parlons pas ici des vins plâtrés, que nous n'avons pas eu occasion d'étudier. Nous renverrons sur ce point aux travaux de Chancel, *Comptes rendus*, t. LX, et de MM. Buignet et Bussy, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 457; 1865.



Cette dernière variation présente un caractère tout différent des précédentes, et se rattache à des conditions beaucoup plus délicates.

Nous signalerons les suivantes :

1° *Éthérification.* — Une partie de l'acide tartrique s'éthérifie peu à peu et cesse de pouvoir être manifesté comme acide tartrique libre ou salin. Nous avons déjà insisté bien des fois sur cette éthérification. Elle peut faire disparaître jusqu'à un quart et même un tiers de l'acide tartrique, selon que le vin renferme 7,5 ou 10 centimètres d'alcool en poids.

2° *Maladies.* — Des fermentations spéciales peuvent détruire une portion de l'acide tartrique; mais c'est là un accident particulier aux vins malades.

3° *Collages.* — Les collages introduisent des sels calcaires qui précipitent une partie de l'acide tartrique. Cette cause de diminution est peu marquée, en général.

4° *Oxydation.* — Dans les tonneaux mêmes, et surtout pendant les soutirages, l'oxygène de l'air se dissout peu à peu dans le vin, et détermine des phénomènes d'oxydation très remarquables. Sans les développer ici, il suffira de dire que certains des produits oxydés forment avec le bitartrate de potasse et la matière colorante une laque insoluble qui se précipite peu à peu. Ce genre de composés se produit principalement pendant les oxydations lentes. Il est facile d'en reconnaître l'existence et les propriétés, en traitant par l'eau et par l'alcool le tartre brut.

C'est la même cause qui détermine dans les vins mis en bouteilles la formation des dépôts que chacun a pu voir. L'un de nous a déjà publié diverses observations sur ces dépôts. Ils contiennent en général du bitartrate de potasse et de la matière colorante, en partie mélangés mécaniquement, en partie combinés l'un avec l'autre. Le dépôt de ce

bitartrate ne saurait d'ailleurs être attribué à un changement dans la température du vin. On sait en effet que le vin n'est mis en bouteilles qu'au bout d'une ou plusieurs années de conservation, c'est-à-dire après qu'il a eu le temps de se mettre en équilibre avec la température des caves.

CINQUIÈME SECTION

Répartition de l'acide tartrique dans la grappe.

Voici les faits que nous avons observés :

1. *Raisin noir des Miards, près Matour* (*Saône-et-Loire*), *octobre* 1863.

Le jus a été exprimé, les autres parties de la grappe ont été traitées par des quantités d'eau suffisantes pour dissoudre l'acide qu'elles renferment; enfin, ce liquide aqueux a été ramené par l'évaporation à un volume convenable pour les dosages. — Nous ferons remarquer que la coloration de pareils liquides rend les analyses assez difficiles.

I. *Grappe.*

PARTIES CONSTITUANTES.	POIDS.	EAU.	MATIÈRE sèche.	ACIDITÉ totale (1).	ACIDE tartrique.	POTASSE.
	gr.			gr.		
Moût	765	574 (2)	191	6,2	3,0	D'après les dosages, cet alcali peut être regardé comme équivalant sensiblement à la moitié de l'acide tartrique, dans les diverses parties du raisin examiné.
Peaux (exprimées grossièrement).	374	123	251	13,5	10,0	
Pepins	42	12	30	0,4	0,4	
Rafles (3)	25	7	18	0,2	0,2	
Total	1206	716	490	20,3	13,6	

(1) Évaluée en acide tartrique, comme unité de comparaison.
(2) Malheureusement l'eau n'a pas été mesurée directement dans cette expérience, mais conclue des données fournies par divers essais analogues. Au contraire, l'eau des peaux, pepins, rafles, a été déterminée directement, c'est-à-dire en opérant par dessiccation à 100 degrés.
(3) Dans le raisin étudié, le poids des rafles était remarquablement petit.

D'après ces nombres :

1° Dans ce raisin, l'acide tartrique salin équivaut aux deux tiers de l'acide total actuellement libre. Mais il ne faudrait pas conclure de là que les deux tiers du poids des acides réels du raisin soient représentés par l'acide tartrique. En effet, il faut tenir compte des bases contenues dans le raisin, et surtout de la potasse. Or, elle équivaut à la moitié de l'acide tartrique ; le poids total des acides libres ou salins doit être accru de cette proportion. On trouve alors que la moitié des acides réels de la grappe est représentée par de l'acide tartrique ;

2° La répartition des acides entre les diverses parties de la grappe est digne d'intérêt.

Mais observons d'abord que les pepins et les rafles sont négligeables, la presque totalité des acides étant contenue dans le moût et dans les enveloppes. Attachons-nous à ces dernières parties.

Les enveloppes, autrement dit les peaux, exprimées très grossièrement, c'est-à-dire retenant une grande quantité de matière charnue, renferment les deux tiers de l'acide total ; elles contiennent les trois quarts de l'acide tartrique. La proportion des acides contenus dans les peaux est donc ici à peu près double de celle que renferme le jus. On voit même que l'acide tartrique s'accumule de préférence dans les peaux, car elles retiennent trois fois autant d'acide tartrique que le jus ; tandis que la proportion des autres acides (en tenant compte de la potasse) est double seulement.

Ces faits s'expliquent en admettant que les enveloppes et parties charnues du raisin analysé contiennent une proportion considérable de bitartrate de potasse sous forme insoluble. C'est là une circonstance fort importante, et qui joue un grand rôle dans la fabrication des vins secondaires, que

l'on obtient en versant de l'eau sucrée sur les marcs, après une première pressurée, et en faisant fermenter une seconde fois.

Nous rappellerons d'ailleurs que Chancel a également insisté sur l'importance de cette circonstance dans ses études sur le plâtrage des vins du Midi (1).

2. *Savigny, pinot rouge commençant à tourner, 1er août 1864.*

On a eu soin cette fois de séparer soigneusement les parties charnues et l'enveloppe proprement dite, ce qui n'avait pas été fait dans l'expérience ci-dessus.

I. — *Grappe.*

Jus	75
Chair	13
Peaux raclées	12
	100
Pepins	18
Rafles	5

Les pepins et les rafles ont été négligés dans les analyses suivantes.

II. — *Grain.*

PARTIES DU GRAIN.	POIDS total.	EAU.	PARTIE fixe (à 110°).	COMPOSITION rapportée à la partie fixe seulement.
Jus	75	58,0	17,0	65
Chair	13	9,8	3,2	12
Peaux raclées	12	5,8	6,1	23
	100	73,7	26,3	100

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX; 1865.

III. — *Acides et potasse du grain, rapportés au produit brut.*

PARTIES DU GRAIN.	POIDS total.	ACIDITÉ totale.	ACIDE tartrique.	POTASSE.
Jus.....................	75	1,96	1,14	0,13
Chair..................	13	0,63	0,18	0,09
Peaux..................	12	0,33	0,22	0,08
	100	2,92	1,54	0,30

IV. — *Acides du grain, rapportés à la matière sèche.*

PARTIES DU GRAIN.	POIDS total.	ACIDITÉ totale.	ACIDE tartrique.
Jus (matière sèche)...........	65	7,5	4,35
Chair........................	12	2,3	0,65
Peaux........................	23	1,3	1,00
	100	11,1	6,00

Rappelons que ce raisin n'était pas tout à fait mûr.

1° L'acide tartrique de ce raisin équivaut à un peu plus de la moitié de l'acidité ; il représente un peu moins de la moitié des acides réunis, si l'on tient compte de la partie saturée par la potasse.

2° En s'attachant à la répartition des acides entre les diverses parties du grain, on voit que les enveloppes et les parties charnues représentent un tiers de l'acidité totale, et renferment seulement le quart de l'acide tartrique.

La chair est la partie la plus acide, relativement à 100 parties de matières sèches. Elle renferme près de 20 centièmes d'acide ; tandis que le jus en contient seulement 11 centièmes ; et la peau, 6 centièmes ;

L'acide tartrique, relativement à 100 parties de matière sèche, est un plus abondant dans le jus (6,7) que dans la chair (5,4) et surtout dans les peaux (4,4). Mais son poids

absolu est ici beaucoup plus fort dans le jus que dans les autres parties.

La potasse, dans le jus, est loin d'être en proportion suffisante pour former du bitartrate avec tout l'acide tartrique, circonstance qui paraît due à l'absence de maturité du raisin.

Nous ne croyons devoir tirer aucune conclusion absolue des résultats qui précèdent : la comparaison des deux séries d'analyses citées montre que les éléments de la grappe varient, suivant les localités et l'époque de la récolte, dans une proportion considérable. Il faudrait multiplier davantage les essais pour arriver à des résultats généraux. Nous n'avons cité les analyses précédentes que pour servir d'exemple et de terme de comparaison.

SIXIÈME SECTION

Variations de l'acide tartrique dans la vigne.

Nous nous bornerons à indiquer les résultats généraux d'une première série d'observations, faites en 1864, sur des vignes de pinot rouge, du château de Savigny (Bourgogne).

Au commencement de juillet, quand le grain apparaît, et dès qu'il présente un volume suffisant pour les analyses, l'acide tartrique a été trouvé principalement concentré dans le grain et dans la feuille. Le bois et les pétioles en contenaient beaucoup moins.

Cette concentration, et probablement aussi la formation même de l'acide, augmentent à mesure que le grain grossit. Vers la fin de juillet, on a trouvé la proportion d'acide tartrique dans la feuille, quadruple de ce qu'elle était d'abord ; l'écorce et les parties herbacées de la tige en contenaient relativement une moindre quantité.

Vers l'époque de la vendange, la proportion du bitartrate

de potasse avait diminué dans les feuilles. Elles contenaient alors une proportion considérable de tartrate de chaux, que nous avons pu reconnaître, mais non doser exactement.

Enfin, après les vendanges, le tartrate de chaux lui-même a disparu.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

Introduction 1

LIVRE I

La terre végétale.

CHAPITRE I. — *Sur le dosage des matières minérales contenues dans la terre végétale, et sur leur rôle en agriculture. — Méthode d'analyse* 3

Nécessité de restituer au sol les matières minérales enlevées par la végétation. — Imperfection des dosages opérés par voie humide ou par incinération. — Méthode d'analyse adoptée : terre type 3

Analyse mécanique préalable ; gros fragments, graviers, matériaux fins 5

Première Partie. — Eau, acide carbonique et matières organiques de la terre 6

Dosage de l'eau. — Élimination à froid, à 100°, au rouge. — Perte brute de poids au rouge. — Perte de poids par combustion et récolte de l'eau : elle comprend alors l'eau formée par la combustion de l'hydrogène. — Comment on calcule cette dernière 6

Dosage de l'acide carbonique. — Acide des carbonates préexistants. — Carbone organique; carbonate formé pendant la combustion 11

Dosage de l'azote. — Azote ammoniacal; azote des azotates; azote organique par la chaux iodée, dans un courant d'hydrogène humide; en nature 14

Dosage de l'hydrogène organique. — Destruction de l'eau préexistante 16

Dosage de l'oxygène organique. — Calcul indirect 17

Deuxième Partie. — Matières minérales de la terre. — Éléments acides et analogues 17

Acide carbonique. — *Phosphore* et ses états multiples. — Résultats obtenus par diverses voies 18

Méthode exacte fondée sur la combustion et l'emploi du carbonate de soude. — Phosphore total; phosphates préexis-

tants; acide phosphorique conjugué; composés phosphorés spéciaux........ 19
Soufre. — Ses états multiples. — Méthode rigoureuse. — Procédés anciens, leur insuffisance. — Sulfates. — Sulfures. — Acides conjugués. — Autres composés sulfurés........ 21
Chlore. — *Acide silicique*........ 24
Dosage des alcalis et oxydes. — Nécessité du traitement fluorhydrique, à cause de l'existence des silicates insolubles. — Potassium, sodium, calcium, alumine, fer........ 25
Procédés anciens : leur insuffisance. — Groupes divers de silicates inégalement attaquables par les acides. — Il n'existe aucune limite certaine à l'action des acides agissant par voie humide, à l'exception de l'acide fluorhydrique. — Extraction des alcalis du sol par les végétaux........ 27

Chapitre II. — *Sur l'état de la potasse dans les plantes, le terreau et la terre végétale, et sur son dosage*........ 31
Première Partie. — *Terre végétale.* — Action de l'eau, de l'acide chlorhydrique diversement concentré, de l'acide azotique pur, froid et bouillant, de l'incinération, etc........ 32
Dosage de la potasse totale ; changement de répartition par le fait de l'incinération........ 33
Nécessité de désagréger les silicates. — Emploi des carbonates alcalins. — Emploi de l'acide fluorhydrique et du fluorhydrate d'ammoniaque : marche de l'analyse........ 34
I. Action de l'eau pure : la potasse engagée presque entièrement dans des composés insolubles........ 37
II. Eau renfermant des principes neutres : sucre, éther acétique, acétamide........ 42
III. Eau et ammoniaque........ 44
IV. Eau et acide carbonique........ 45
V. Eau et acide acétique........ 46
VI. Acides minéraux étendus, à froid et à chaud........ 47
VII. Acides minéraux concentrés........ 49
VIII. Terre préalablement calcinée........ 52
Deuxième Partie. — *Plante vivante.* — Mercuriale. — La potasse sous trois formes........ 54
Troisième Partie. — *Terreau.* — Sa composition. — Rétrogradation de la potasse soluble, par le fait de l'incinération........ 57

Chapitre III. — *Sur le dosage de la chaux dans la terre, le terreau et les plantes*........ 63
Ce dosage réalisable directement par l'action des acides. — Résultats observés........ 63

Chapitre IV. — *Sur les états du soufre dans les plantes, la terre et le terreau, et sur son dosage*........ 70
Quatre formes du soufre. — Procédé général d'analyse : oxygene et carbonate de soude........ 70

I. Terre. — Traitements successifs par l'acide chlorhydrique étendu (sulfates préexistants), par l'acide azotique bouillant (procédé inexact). — Action de la potasse étendue. — Soufre organique 74
Rapports entre le carbone, l'azote et le soufre 78
II. Terreau. — États divers du soufre 80
III. Plante : mercuriale. — États divers du soufre 81

Chapitre V. — *Sur les états du phosphore dans la terre, le terreau et les plantes, et sur son dosage* 83

Quatre formes différentes 83
I. Terre 84
II. Terreau 86
III. Plante; mercuriale. — Nécessité d'une destruction totale .. 87

Chapitre VI. — *Remarques sur le dosage du soufre et du phosphore par diverses méthodes, notamment par incinération* 90

Observations faites sur le *Cynosurus cristatus* : diverses parties de la plante. — Soufre; phosphore 90
Combustion dans O comprimé. — Projection avec un mélange d'azotate de potasse 92
Le dosage des divers éléments est nécessaire; condition théorique pour que le soufre et le phosphore puissent être retenus dans les cendres : relation entre les valences alcalines et acides. — Calculs 92
Expériences faites sur le *Cynosurus cristatus*. — Erreurs de l'incinération : leurs causes 94

Chapitre VII. — *Sur la présence et le dosage du chlore dans les plantes* 98

Sa forme. — Existe-t-il des composés organiques chlorés dans la nature? — Composés iodés des varechs et du corps thyroïde. — Méthode de dosage rigoureux 98
Résultats observés. — Perte légère; ses causes. — Incertitude des essais faits à froid 100
Le chlore trouvé provient-il du chlorure de sodium? — Dosages des deux éléments. — Relations équivalentes diverses. — En général le sodium est trop faible 101

Chapitre VIII. — *Sur les matières organiques constitutives du sol végétal* 103

L'humus. — Son rôle dans la végétation. — Son origine : débris des plantes transformés. — Définition de la matière de nos recherches : dosages du carbone et de l'azote caractéristiques. — Accroissement progressif de ce dernier. — Exemples. — Formation du terreau 103
Terres proprement dites, sables argileux, kaolins; leur trans-

formation en un sol végétal. — Richesse en azote, de la matière organique du sol. — Disparition de la cellulose. — Proportions relatives des microrganismes. — Exhalation incessante d'ammoniaque 108
La matière organique azotée soluble dans l'eau, est en dose extrêmement petite 112
Action des alcalis : principes insolubles dans les alcalis, dans l'eau, précipitables et non par les acides 113
Principes organiques insolubles séparés de la silice par l'acide fluorhydrique. — Ils fixent la potasse à la façon de l'acide humique artificiel : propriétés absorbantes relativement à ces alcalis 115

CHAPITRE IX. — *Recherches sur les substances humiques* 120

Première Partie. — Étude chimique de l'acide humique artificiel 120
Utilité de l'étude de ces substances, au point de vue purement chimique, ulmine, acide ulmique. — Erreurs commises dans leur étude. — L'acide humique du sucre est un anhydride condensé, dérivé de certains acides. — Insolubilité de ses sels alcalins 121
I. *Acide humique et son anhydride.* — Préparation; analyses. — Son équivalent 123
Formule provisoire, $C^{18}H^{14}O^{6}$. — Nom *d'humine* donné à ses sels potassiques insolubles 124
II. *Action de l'eau.* — Hydratation lente. — L'hydrate non dissocié. — La partie soluble dans l'eau et sans sel potassique. 127
III. *Action de l'oxygène*, en présence des alcalis. — Formation d'un sel soluble plus oxygéné 131
IV. *Action des alcalis en général* 137
V. *Action de la potasse.* — Sel monopotassique. — Décomposition du chlorure de potassium. — Action de l'acide carbonique. — Précipitation de la potasse par l'acide humique. — Sel tribasique, insoluble. — Sel polybasique, soluble. — La potasse ne décompose pas à froid l'acide humique 138
VI. *Action de la soude* 152
VII. *Baryte* 154
VIII. *Chaux* 156
IX. *Action de l'ammoniaque.* — Formation d'un sel d'acide amidé 157
L'acide humique comparable aux lactones 161

Deuxième Partie. — Recherches calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre 162
Chaleurs de combustion et de formation. — Réserve d'énergie de ce composé 162
La condensation du sucre, en le formant, a déjà dégagé de la chaleur. — Son excès d'hydrogène 167
Chaleur dégagée dans l'action de l'eau sur l'acide humique.... 169

Chaleur dégagée dans l'action de la potasse. — Chaleur d'hydratation de cet acide.......... 172
Conclusions.......... 177

CHAPITRE X. — *Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale*.......... 179

Formation d'acide carbonique sous l'influence de la lumière, et jaunissement de l'acide humique.......... 179
Phénomènes semblables avec l'acide humique de la terre végétale. — Influence de la culture.......... 181

CHAPITRE XI. — *Sur le pouvoir absorbant de la terre et sur la formation des sels ammoniacaux et des phosphates par l'acide humique.* 183

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Phosphates alcalins fixes. — Phosphates ammoniacaux. — Signification provisoire du mot : pouvoir absorbant.......... 183

CHAPITRE XII. — *Principes azotés de la terre végétale*.......... 191

Première Partie. — Recherches sur leur constitution : ce sont des principes amidés. — Procédé expérimental. — Azote amidé soluble. — Action altérante de l'acide chlorhydrique.. 191
Deux groupes de principes formés par cette action. — Origine de l'ammoniaque exhalée par la terre. — Composés azotés organiques de l'eau de pluie.......... 191

Deuxième Partie. — Faite pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale.......... 197
Trois classes de composés azotés et leurs réactions sur les acides et les alcalis.......... 198
Terre mise en expérience — Répartition de son carbone d'après l'action de la potasse.......... 199
Traitement initial alcalin. — Azote dégagé à froid lentement sous forme d'ammoniaque.......... 201
Ammoniaque dégagée à chaud avec une solution de potasse étendue. — Azote retenu dans la partie soluble et dans la partie insoluble. — Traitement prolongé. — Traitement ultérieur par l'acide chlorhydrique, des matières insolubles dans la potasse. — Traitement ultérieur par les acides des principes solubles dans la potasse.......... 202
L'action prolongée de la potasse fournit des produits insolubles plus azotés.......... 208
Rapport du carbone à l'azote dans les divers composés azotés dérivés de la terre.......... 210
Traitement acide initial. — Comment l'azote des composés humiques devient graduellement insoluble et assimilable.... 212

CHAPITRE XIII. — *Sur la formation de l'ammoniaque et des composés azotés volatils, aux dépens de la terre et des plantes*.......... 215

Première Partie. — Les plantes asphyxiées dans une atmo-

phère restreinte. — Les causes de ce phénomène ignorées jusqu'ici. — Auto-infection des animaux 215
Expériences sur la terre nue et sur les plantes 216
Émission d'ammoniaque par la terre. — Azote organique émis 218
Deuxième Partie. — Nouveaux essais. — Terre arrosée et terre sèche 223
Sables argileux. — Ptomaïnes végétales 224

CHAPITRE XIV. — *Sur l'odeur propre de la terre* 227
Ses principes volatils 227

CHAPITRE XV. — *Formation et dosage de l'ammoniaque aux dépens des amides et des sels ammoniacaux. Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie* 230
Dosage de l'ammoniaque dans la terre. — Problèmes qu'il soulève 230
Recherches exécutées sur le déplacement de l'ammoniaque par les divers alcalis et terres alcalines ; sur la décomposition des amides ; sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque et sa décomposition par l'eau, enfin sur les phosphates 231

Première Partie. — Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie. — Lenteur de ce déplacement. — Résistance spéciale des sels ammoniaco-magnésiens, même aux autres alcalis. — Cette incapacité est d'ailleurs relative 235
Formation de bases complexes 238
Expériences sur le phosphate ammoniaco-magnésien, avec la soude et la chaux, à froid et à chaud 239
Chlorhydrate d'ammoniaque et magnésie. — Chlorures doubles 245

Deuxième Partie. — Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens 252
Sulfate et chlorure de magnésium avec la soude. — Avec l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. — Formation d'une base complexe, ammoniaco-magnésienne .. 252

CHAPITRE XVI. — *Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau, les alcalis et les acides étendus* 260
Régénération de l'ammoniaque par l'eau, par les acides, par les alcalis 260
Affinités prédisposantes et leur explication thermochimique. — Expériences sur l'urée; acides, eau, magnésie, soude.... 260
Asparagine : acides, eau, magnésie, soude. — Oxamide. — Sels ammoniacaux et eau 265
Conclusions relatives aux amides simples 269
Amines et alcalamides. — Acide aspartique. — Acide urique .. 271
Amides mixtes 274

CHAPITRE XVII. — *Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque* 276

Nécessité de cette recherche pour l'étude de l'ammoniaque atmosphérique. — Stabilité relative du bicarbonate d'ammoniaque. — Équilibres entre l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque dissous 276

Mesure de la tension du bicarbonate. — Vide barométrique. — Nécessité de sécher les tubes et le mercure. — Influence d'une trace d'eau 280

Déplacement de l'ammoniaque par un courant d'air sec 282

Absorption de ce composé par l'acide sulfurique concentré... 284

Transport des trois composants sous l'influence de l'eau : son rôle 285

CHAPITRE XVIII. — *Sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau, et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère* 287

Expériences sur les dissolutions du sel, saturées et diluées. — Vitesse inégale du déplacement de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. — Conséquences pour la diffusion de l'ammoniaque en présence de cet acide 287

Elle n'est pas assimilable à celle de l'ammoniaque pure. — C'est la diffusion de l'acide carbonique qui règle le transport de l'ammoniaque 290

Applications à l'ammoniaque atmosphérique et à celle du sol. — Il n'existe entre ces deux dernières aucune relation nécessaire de réversibilité 295

CHAPITRE XIX. — *Recherches thermochimiques sur les phosphates*. 299

Première Partie. — Phosphate de soude et chlorhydrate d'ammoniaque 299

Phosphate de magnésie, colloïdal et cristallisé. — Phosphates de baryte, strontiane, chaux, manganèse 302

Deuxième Partie. — Phosphate ammoniaco-magnésien. — Chaleur de formation. — Rôle du chlorhydrate d'ammoniaque. — Difficulté du déplacement de l'ammoniaque 311

LIVRE II

Recherches sur les vins et sur leur bouquet.

Introduction. — Sur le bouquet des vins. — Goût vineux commun. — Saveurs spéciales. — Formation des éthers. — Oxydation. — Changements lents 319

CHAPITRE I. — *Éthers* 322

Première Partie. — Quantité totale des éthers contenus dans les vins 322

§ 1. *Lois générales de leur formation.* — Équilibre final....... 322
Quantité d'éther proportionnelle au poids de l'acide. — La quantité d'alcool combiné, dépend du rapport équivalent des acides et des alcools.. 323
§ 2. État d'une liqueur vineuse parvenue à l'équilibre d'éthérification. — Calculs et formules. — Exemples........... 325
§ 3. État futur d'une liqueur dans laquelle aucune réaction n'a eu lieu.. 331

Deuxième Partie. — Comment les éthers se forment dans les vins et liqueurs fermentées................................ 333

§ 1. Effets qui résultent de la composition initiale............ 333
§ 2. Influences perturbatrices en général.......................... 334
§ 3. Influences qui tendent surtout à faire varier l'alcool : fermentation, sucrage, glucosides naturels, addition d'alcool, endosmose, évaporation, oxydation, congélation............ 337
§ 4. Influences qui tendent à faire varier surtout les acides : fermentation; glucosides et amides; oxydation; séparation de la crême de tartre; addition de tartrate neutre de potasse. — Résumé.. 346
§ 5. Influences qui agissent spécialement sur la formation des éthers. — Fermentations spéciales; addition d'un éther..... 354
§ 6. De l'état définitif d'éthérification dans les liqueurs vineuses.. 358

Troisième Partie. — Sur la proportion des éthers contenus dans les eaux-de-vie et vinaigres............................. 359

§ 1. *Des eaux-de-vie.* — Effets de la distillation : produits distillés ; résidus de l'alambic. — Formules et calculs. — Effets de l'addition d'une petite quantité d'acide; d'éther neutre. — Effets de la conservation. — Les récipients, l'oxydation.. 360
§ 2. *Des vinaigres de vin et analogues.* — Éthérification. — Formules et calculs. — Formation nouvelle d'éther acétique. — Effet maximum. — Applications numériques............ 367

Quatrième Partie. — Proportion relatives des éthers neutres et des éthers acides.. 379
Acides monobasiques et polybasiques. — Procédés de dosage. — Influence sur l'odeur et le goût.......................... 379

Chapitre II. — *Gaz dissous dans le vin. — Oxydation*............. 386

Première Partie. — Gaz dissous dans le vin : acide carbonique et azote. — Méthode employée. — On opère à froid. — Les vins ordinaires préparés depuis plusieurs années ne contiennent pas d'oxygène.. 386
Vérifications relatives à l'action du mercure sur le vin, en présence de l'air.. 387

Procédés suivis pour doser l'acide carbonique par déplacement partiel. — Déperdition graduelle de ce gaz contenu dans le vin. — Pratique du tonnelier........................... 391

Deuxième Partie. — Action de l'oxygène sur les vins............ 394

Le vin saturé d'oxygène change d'odeur. — Action de l'air : vin éventé. — Dissolution initiale de l'oxygène, suivie d'une combinaison graduelle. — L'action de l'air est plus lente. — Modification du goût.................................. 394

Nature incomplète de ces altérations. — Vins de Bourgogne renfermant des aldéhydes, et vins du Midi liquoreux renfermant surtout des éthers et corps peu oxydables. — Vins récents, non faits. — Actions successives de l'oxygène... 398

Explications de divers faits. — Disparition progressive de l'acide carbonique. — Destruction finale du bouquet. — Rôle du bouquet. — Variations de pression des gaz intérieurs. — Échanges incessants avec l'atmosphère..................... 400

Usage de cacheter les bouteilles et de les tenir couchées..... 400

Degrés divers dans les oxydations. — Altérations des matières colorantes du vin éventé, et vin usé. — Oxydation préalable des vins liqueurs.................................. 401

Maladies des vins..... 402

Dépôts formés dans les vins. — Résines unies à des matières colorantes et à de la crème de tartre...................... 403

Tartre brut.. 403

Vins gelés : goût de cuit. — Soutirages. — Leurs effets...... 403

Bouteilles en vidange. — Mélange avec des eaux minérales alcalines........ 404

Action de l'eau pure.. 404

Vinification facilitée au début. — Oxydation continue du vin. — Cidre.................. 405

Le vieillissement artificiel du vin par oxydation ne produit pas les éthers.. 405

Troisième Partie. — Essais pour isoler les principes dans lesquels réside le bouquet du vin................................. 406

Emploi de l'éther ordinaire pur en l'absence de l'oxygène, et sans chauffer.. 406

Produits qu'il extrait du vin. — Principe spécial très altérable. Conclusion générale..................................... 407

Chapitre III. — *Sur les changements lents que le vin éprouve pendant sa conservation très prolongée*.......................... 411

Première Partie. — Vin de Porto datant d'un siècle. — Analyse d'un vin de quarante-huit ans............................ 411

Densité. — Sucre. — Acides. — Acides éthérés. — Crème de tartre. — Alcool. — Gaz divers............................. 412

Deuxième Partie. — Analyse d'un vin antique conservé dans un vase de verre scellé par fusion............ 416

Chapitre IV. — *Sur le dosage de l'acide tartrique, de la potasse et de la crème de tartre contenue dans les liqueurs alcooliques*......... 423

Première Partie. — Procédés d'analyse. — A. Dosage de l'acide tartrique.. 424

I. Procédés anciens. — Essai acidimétrique; alcalimétrique. — Évaporation, crème de tartre brute; précipitation de l'acide, etc. — Confusions faites........................... 424

II. Définitions : trois formes de l'acide tartrique, libre, salin, éthéré. — Variations de ce dernier.................... 431

III. Nouveau procédé. — Précipitation directe de la crème de tartre : essai préliminaire et principal (avec addition de potasse ou d'acétate de potasse); présence de la chaux....... 432

Mode opératoire. — Eau de baryte. — Teinture de tournesol. — Cas divers. — Conditions exactes. — Degré de précision.. 434

IV. Vérification du procédé : mélanges artificiels de divers acides; contrôle; solubilité du bicarbonate; acide éthyltartrique.. 444

Diminution lente de la proportion du bitartrate par causes diverses.. 459

Évaporation des dissolutions d'acide éthyltartrique............. 461

Évaporation des vins............... 470

Dosage de la potasse dans le vin. — Procédés anciens....... 475

Procédé nouveau par l'acide tartrique. — Vérifications. — Influence des acides organiques.......................... 477

Dosage du bitartrate de potasse réel dans le vin. — Définition différentes. — Résumé.................................. 486

Deuxième Partie. — Applications... 493

I. Analyse de diverses espèces de vins......................... 494

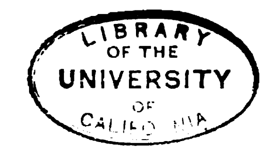
II. Variations de l'acide tartrique dans les vins. — Congélation. Maladies. — Conservation. — Oxydation. — Années différentes pour un même cru...... 498

III. Sur les proportions d'acide comparées dans le raisin et dans le vin. — Diminution observée de l'acidité totale, et de l'acide tartrique pendant la fermentation : ses causes.............. 500

IV. Variation progressive de la crème de tartre dans le vin. — Ses causes... 508

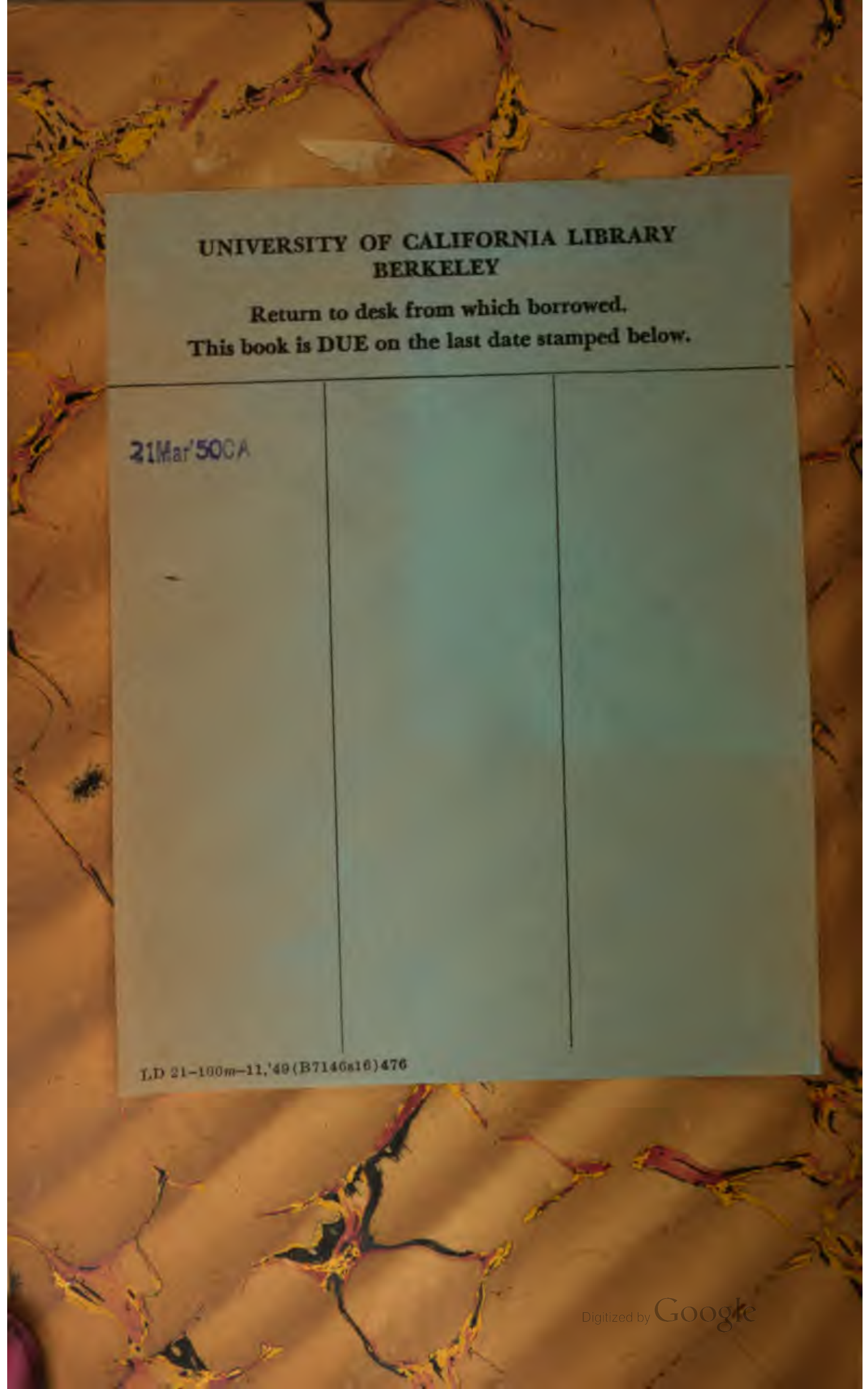
V. Répartition de l'acide tartrique dans la grappe. — Crème de tartre dans la peau. — Conséquences. — Vins secondaires obtenus par sucrage.................................. 512

VI. Variations de l'acide tartrique dans la vigne.............. 516



3930-99. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.

3913-98 — CORBEIL. Imprimerie ÉD. CRÉTÉ.




YC 65659
106848
S585
B4
v.4
Digitized by Google

